Aus dem Pharmakologischen Institut der Universität Leipzig.

Über Leim und Tannin.

Ein Beitrag zur Kenntnis der Kolloide.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

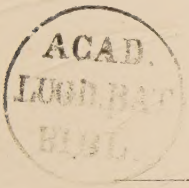
der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Hans Trunkel

aus **Leipzig.**



Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1910.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Beckmann und Le Blanc.

Leipzig, den 8. Februar 1910.

Der Procancellar.

Rohn.

Meinen Eltern.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Prof. Dr. R. Boehm,

gestatte ich mir auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für die mir bei der Ausführung dieser Arbeit gewährte gütige Unterstützung sowie für das mir jederzeit in reichem Maße erwiesene Wohlwollen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	9
Literaturübersicht	9
Vorbemerkungen über das verwendete Material	11
I. Das Bindungsvermögen des Leims für Tannin (1. Teil)	14
II. Das Bindungsvermögen des Leims für Tannin (2. Teil)	27
III. Eigenschaften des Leimtannates	38
IV. Beitrag zur Kenntnis des Drehungsvermögens des Leims	47
Zusammenfassung der Resultate	83

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545810_0056

Einleitung.

Der Zweck vorliegender Arbeit, die ich auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Geheimrat Prof. Dr. Boehm und unter dessen gütiger Anleitung ausgeführt habe, war, die Vorgänge eingehender zu studieren, die bei der Einwirkung der Lösungen von Leim und Tannin aufeinander stattfinden und zur Entstehung des sogenannten Leimtannates führen.

Der gleiche Gegenstand ist in zahlreichen Publikationen aus älterer und neuerer Zeit behandelt oder berührt worden.

Von gelegentlichen Beobachtungen und theoretischen Betrachtungen abgesehen, ist aber die Reaktion von Tannin auf Leim nach den neueren Gesichtspunkten der Kolloidchemie, soviel mir bekannt, noch nicht genauer verfolgt worden.

Im allgemeinen zählt man sie heutzutage zu den Adsorptionsvorgängen.

Da, wie später mitgeteilt werden wird, zwischen dem Bindungsvermögen wässriger Leimlösungen für Tannin und ihrer optischen Aktivität eine merkwürdige Analogie besteht, habe ich auch genauere Untersuchungen über die Circumpolarisation wässriger Leimlösungen ausgeführt, über welche im vierten Abschnitt der vorliegenden Abhandlung berichtet werden soll.

Literatur-Übersicht.

Es finden sich in der Literatur nur wenige Angaben über die Natur des Leimtannates sowie über den Charakter der Reaktion von Tannin auf Leim.

Von älteren Autoren seien Mulder[1]) und Böttinger[2]) genannt, welche dem Leimtannat salzartigen Charakter zuschrieben.

In neuerer Zeit hat sich Ed. Stiasny[3]) auf Grund der verschiedenen Bindungsverhältnisse zwischen Leim und Tannin für einen Adsorptionsvorgang zwischen beiden Kolloiden entschieden.

Eine Stütze findet diese Annahme eines Adsorptionsvorganges durch die Versuche, die bezüglich der Bindung des Tannins seitens Hautpulver angestellt worden sind.

v. Schröder[4]) untersuchte die Abhängigkeit der vom Hautpulver gebundenen Tanninmenge von der Konzentration der Tanninlösung und kam auf Grund der dabei gemachten Beobachtungen zu der Annahme, daß man es bei diesem Vorgange nicht mit einem chemischen Prozesse zu tun habe.

Die gleiche Ansicht vertritt Körner,[5]) der die von v. Schröder erhaltenen Resultate benutzte, um die Theorie des Gerbprozesses mathematisch zu formulieren.

In jüngster Zeit haben Herzog und Adler[6]) die Gerbung des Hautpulvers durch andere Stoffe als das Tannin untersucht, sie gelangten ebenfalls zu der Annahme, daß es sich dabei um Adsorptionsvorgänge handele.

Überhaupt betrachtet man heutzutage den Gerbprozeß im wesentlichen als Adsorptionsvorgang, und da man die Fällung des Leims durch Tannin recht wohl als einen der Gerbung analogen Vorgang bezeichnen kann, hat auch hier die Annahme einer Adsorption eine gewisse Berechtigung.

Recht zahlreich sind die Autoren, die die Fällung von Leim durch Tannin zu Wertbestimmungsmethoden für Leim

---

[1]) Liebigs Annalen **31,** 124 (1839).

[2]) Ibid. **244,** 227 (1888).

[3]) Chemiker-Zeitung **32,** I, 593 (1908).

[4]) v. Schröder, Gerberei-Chemie 396 (Berlin 1898).

[5]) Beiträge zur Kenntnis der wissenschaftlichen Grundlagen der Gerberei. Teil III. (Freiberg i. Sachsen 1903).

[6]) Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide II, (1908), 2. Supplementheft, 3.

oder für Tannin benutzten, indem sie die Annahme eines konstanten Bindungsverhältnisses zwischen Leim und Tannin machten. Beiträge zur Kenntnis der Natur der Reaktion zwischen Leim und Tannin finden sich in diesen Arbeiten nicht, sodaß von ihrer Besprechung abgesehen werden kann.

Vorbemerkungen über das verwendete Material.

1. Leim.

Als Ausgangsmaterial diente käufliche Gelatine Marke 0 und 00, aus einem hiesigen Drogengeschäft bezogen. Daraus wurden durch Reinigung vier verschiedene Präparate (im Text mit I, II, III und V bezeichnet) hergestellt.

Leim I und II, nach der Methode von Hofmeister[1]) gewonnen, fand ich beim Beginn meiner Arbeit bereits im Institut vor. Leim V habe ich nach der gleichen Methode, Leim III nach dem von Mörner[2]) angegebenen Verfahren dargestellt. Mit Leim IV ist das in einzelnen Fällen zu vergleichenden Versuchen herangezogene, nicht gereinigte Ausgangsmaterial bezeichnet.

Durch das Verfahren von Mörner wurde zwar, wie aus der Tabelle p. 12 ersichtlich, ein Präparat erhalten, das den niedrigsten Gehalt an anorganischen Stoffen aufwies. Die Reinigung (im wesentlichen beruhend auf Auslaugen der zerkleinerten gequollenen Gelatine mit 0,1 %iger Kalilauge, hierauf mit 0,1 %iger Essigsäure und schließlicher Entwässerung der ausgelaugten Gallerte mit Alkohol) ist aber eine so zeitraubende und mit so großem Materialverlust verbundene Arbeit, daß ich die Hauptmenge des Materials nach der einfacheren Hofmeisterschen Methode (mehrtägiges Auswaschen der gequollenen Gelatine mit großen Mengen destillierten Wassers, schließlich Fällung der bei gelinder Wärme gelösten und im Wärmetrichter filtrierten Gallerte mit Alkohol) darstellte.

[1]) Hoppe-Seylers Zeitschrift f. physiologische Chemie **2**, 315 (1878/79).
[2]) Ibid. **28**, 474 (1899).

Abgesehen von dem etwas geringeren Aschegehalt des Mörnerschen Präparates, war das Verhalten der nach beiden Methoden gereinigten Gelatine, soweit ich es bei meinen Versuchen beobachten konnte, das gleiche. Beide Präparate wurden noch feucht in möglichst kleine Stücke zerschnitten, an der Luft getrocknet und die Vorräte in gut verschlossenen Glasbüchsen aufbewahrt.

Nachstehende Tabelle enthält die Resultate von Aschebestimmungen, die mit Leim I, III, IV und V ausgeführt wurden. (Von Leim II war nur ein kleinerer Vorrat zur Disposition, dessen ich zu anderen Zwecken bedurfte.)

Leimsorte:	Leim bei 100° konstant in g:	Asche in g:	Asche in %:	% Asche im Mittel:
I.	1,2720	0,0035	0,28	0,28
(Hofmeister)	1,1615	0,0033	0,28	
III.	1,2660	0,0025	0,20	0,20
(Mörner)	1,4977	0,0028	0,19	
IV.	1,2300	0,0288	2,34	2,34
(Handels-Gelatine)	1,3261	0,0310	2,34	
V.	1,1992	0,0026	0,22	0,23
(Hofmeister)	1,2160	0,0029	0,24	

Man erkent, daß durch die Reinigung der Gehalt an Elektrolyten auf ca. $^1/_{10}$ reduziert werden kann.

2. Tannin.

Als Ausgangsmaterial diente Tannin. leviss. puriss. Merck, von dem ein Teil nach der Methode von Rosenheim und Schidrowitz (Behandlung der Acetonlösung des Tannins mit Äther und schließlich mit Wasser[1]) gereinigt wurde. Dies Präparat ist in der Arbeit als Tanin III angeführt.

Zwei andere, nach der gleichen Methode gereinigte Präparate (Tannin I und II) waren im Institut schon vorhanden, als Rohmaterial hatte Kahlbaumsches und Merckschse Tannin gedient.

[1]) Journal of the Chemical Society **73**, 882 (1898).

Die Bestimmung der optischen Aktivität ergab

1. für Tannin Merck: $[\alpha]_D^{21^\circ} = +72{,}7^\circ$

und 2. für das daraus erhaltene Tannin III: $[\alpha]_D^{20^\circ} = +72{,}5^\circ$

sodaß in dieser Hinsicht die Reinigung das Verhalten des Tannins nicht beeinflußt hat.[1])

Das Mercksche Tannin wies aber einen geringen Gehalt an Gallussäure auf, von welcher in den daraus gewonnenen gereinigten Präparaten nichts nachzuweisen war.

[1]) Bei Anwendung ihrer Methode gelangten Rosenheim und Schidrowitz, selbst bei Verwendung sehr schlechten Rohmaterials, stets zu einem Tannin von 75—75,2° Drehungswert. Ein anderer Autor (Leo F. Iljin, Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft **42**, 1731, 1909) erhielt bei Anwendung dieser Methode ein Tannin von nur 70,9° Drehungswert.

I. Das Bindungsvermögen des Leims für Tannin.

(1. Teil).

Es war von vornherein sehr wenig Aussicht vorhanden, durch gewichtsanalytische Methoden über die Mengenverhältnisse Aufschluß zu erhalten, in denen Tannin und Leim sich miteinander verbinden.

Um aber mit einem der Maßanalyse nachgebildeten Verfahren zum Ziele zu gelangen, waren zunächst folgende Vorfragen durch den Versuch zu erledigen:

1. Stehen einfache Reaktionen zur Verfügung, durch welche sehr kleine Mengen von Tannin und Leim rasch und sicher nachzuweisen sind?

2. Lassen sich Tannin und Leim nebeneinander in kleinen Mengen in einer wässrigen Lösung nachweisen?

3. Gibt es bei der Fällung einer Leimlösung mit einer Tanninlösung einen Punkt (Grenzpunkt), in welchem das Filtrat vom Leimtannat völlig oder annähernd frei von Tannin und Leim ist?

ad 1. Zum Nachweis von Tanninspuren eignet sich am besten eine wässrige Ferrichloridlösung (Liq. ferri sesquichlor. D. A. IV mit gleichen Teilen Wasser verdünnt. Man versetzt 10 ccm der auf Tannin zu prüfenden Lösung mit zwei Tropfen dieser Lösung). Versuche ergaben, daß die Reaktion noch in einer Konzentration des Tannins von **1 : 130000** eine deutliche Blaufärbung gibt.

Etwas weniger empfindlich ist die Reaktion mit 10 %iger Kalilauge auf Tannin. Hier (10 ccm Tanninlösung + 6 Tropfen dieser Kalilauge) tritt noch bei einer Tanninkonzentration von **1 : 100000** deutliche Rotfärbung ein.

Diese Rotfärbung ist bei künstlichem Licht viel schlechter wahrnehmbar als die durch Eisenchlorid bewirkte Bläuung und tritt (namentlich bei Tanninlösungen von geringer Konzentration) erst nach 5′ deutlich auf.

Leim kann durch die Tanninprobe (10 ccm Leimlösung + 3 Tropfen 10%iger Tanninlösung) noch in Konzentrationen von **1 : 50—60000** an der auftretenden Trübung erkannt werden.

Pikrinsäure (10 ccm Leimlösung + 3 Tropfen 1%iger Pikrinsäurelösung) zeigt Leim nur bis zu einer Konzentration von **1 : 10000** sicher an.

Das empfindlichste Reagenz für Leim ist Kaliumquecksilberjodid (5 ccm Leimlösung mit 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit 2 Tropfen des konzentrierten Reagens versetzt).

Die Reaktion läßt den Nachweis von Leim noch in der Konzentration von **1 : 125000** zu; bei sehr geringer Leimkonzentration wird die milchige Trübung erst nach dem Absetzen des ausgeschiedenen Jodquecksilbers (nach 5—10′) deutlich sichtbar.

ad 2. In Lösungen, die zugleich Tannin und Leim enthalten, kann ersteres durch Ferrichlorid, letzterer durch konzentriertere Tanninlösung (Trübung) oder durch Kaliumquecksilberjodid erkannt werden.

Die angegebenen Empfindlichkeitsgrenzen haben nur dann Geltung, wenn sich außer Tannin resp. Leim keine anderen Substanzen in der Lösung befinden. Für diesen Fall erschien die Empfindlichkeit der Reaktionen aber ausreichend, um sie bei der quantitativen Untersuchung der Bindung von Tannin durch Leim zugrunde zu legen.

ad 3. Wenn man verschiedene Proben einer Leimlösung mit genau abgestuften verschiedenen Volumina einer Tanninlösung versetzt und die klare Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Leimtannat durch ein Asbestfilter trennt, so erhält man bei einer bestimmten Tanninmenge ein Filtrat, in welchem durch obige Reagentien weder Tannin noch Leim nachweisbar sind.

Es ist also möglich, Leim aus seinen wässrigen Lösungen durch Tannin (und umgekehrt) annähernd vollständig abzuscheiden.

Der vorliegende Abschnitt dieser Abhandlung wird sich eingehender mit diesem Grenzfall beschäftigen, in welchem, wie ich hier vorgreifend bemerke, das abgeschiedene Leimtannat auch bei anhaltender Behandlung mit destilliertem Wasser weder Leim noch Tannin in nachweisbaren Mengen an das Wasser abgibt, also ein scheinbar beständiges und praktisch als in Wasser unlöslich zu bezeichnendes Leimtannat entsteht.

Hat man eine Leimlösung mit zu wenig Tanninlösung versetzt, so läßt sich der Niederschlag nur sehr langsam durch Asbest von der klaren Flüssigkeit trennen, die dann aber neben Leim stets auch Tannin enthält, offenbar weil das frisch gefällte Tannat etwas in dem noch vorhandenen überschüssigen Leim löslich ist.

In Filtraten von Proben, die über den Grenzpunkt hinaus, also mit einem Überschuß von Tannin versetzt worden sind, fand ich nur Tannin, niemals aber Leim, wonach Leimtannat als in überschüssigem Tannin unlöslich bezeichnet werden kann.

Auf Grund der vorstehend mitgeteilten Erfahrungen mußte es möglich sein, wenigstens sehr annähernd genau die Verhältnisse zu ermitteln, in denen sich Leim und Tannin in dem oben definierten Grenzpunkte miteinander verbinden und ein wasserunlösliches und wasserbeständiges Leimtannat bilden.

Der bei den quantitativen Versuchen eingeschlagene Weg ist zunächst durch einige Vorbemerkungen genauer zu beschreiben.

1. Leimlösungen.

Die trockenen Leimstücke ließ ich in der erforderlichen Wassermenge über Nacht quellen, bewirkte sodann die Auflösung durch dreistündiges Erwärmen auf 40° im Brutschrank und filtrierte die warme Lösung.

Zur Ermittlung der Konzentration wurden 10 ccm der auf Zimmertemperatur abgekühlten Lösung in einer Platinschale zur Trockne verdampft und nach dem Erhitzen auf 100° bis zur Gewichtskonstanz der Trockenrückstand bestimmt.

2. Die Tanninlösung

war in allen Versuchen 1%ig, bezogen auf bei 100° getrocknetes gereinigtes Tannin.

3. Ausführung der Titrierung.

Je 10 ccm der Leimlösung wurden in 6 geeignete kleine Kolben abpipettiert und die einzelnen Portionen aus einer Bürette mit nach 0,1 ccm abgestuften Volumina 1%iger Tanninlösung versetzt, gut umgeschüttelt und 15 Minuten stehen gelassen. Hierauf wurden ungefähr gleiche Volumina von den Niederschlägen durch Asbestfilter[1]) in Probezylinder abfiltriert und auf Tannin resp. Leim geprüft.

Dabei war vorausgesetzt worden, daß beim Zusammenbringen von Leim- und Tanninlösung in kurzer Zeit Gleichgewicht eintritt.

Obwohl ich für diese Voraussetzung durch anderweite Versuche (Abschnitt II) den Beweis der Richtigkeit erbracht habe, habe ich doch eine Anzahl Versuche in etwas modifizierter Weise ausgeführt, indem ich das Reaktionsgemisch vor dem Abfiltrieren 5—10′ in Glasstöpselflaschen von 60 ccm gründlich durchschüttelte.

Das Resultat war das gleiche wie bei den nicht geschüttelten Versuchen.

Einige Beispiele dieser Titrierungen mögen hier folgen.

---

[1]) Da v. Schröder (Dinglers Polytechnisches Journal **269**, 38 und 82, 1888) und Sesti (Chemisches Centralblatt 1901, II, 745) nachgewiesen haben, daß Filtrierpapier Gerbstoff adsorbiert, wurde als Filtriermaterial ausschließlich Asbest verwendet.

1. Titrierung einer frisch bereiteten Leimlösung. (Leim I).

Je 10 ccm Leimlösung (0,41 %) wurden mit der angegebenen Menge Tanninlösung (1 %) versetzt.

Tanninlösung in ccm:	Tanninreaktion im Filtrat:
3,4	deutlich
3,3	„
3,2	minimal
3,1	„
3,0	0
2,9	enthält Tannin und Leim.

Demnach ist die vorletzte Probe der Grenzfall, es binden also 0,041 g Leim 0,030 g Tannin.

Der Grenzfall ist im weiteren Verlauf der Arbeit durch die „Grenzzahl" wiedergegeben, welche angibt, wieviel Teile Tannin von 1 Teil Leim gebunden werden.

Sie beträgt für das obige Beispiel 0,73.

2. Titrierung der gleichen, jedoch 24^{h} alten Leimlösung.

Tanninlösung in ccm:	Tanninreaktion im Filtrat:
2,3	deutlich
2,2	minimal
2,1	„
2,0	„
1,9	0
1,8	enthält Tannin und Leim.

Daraus berechnet sich als Grenzzahl 0,46.

Bezüglich des weiteren Verhaltens dieser Leimlösung sei auf Versuchsreihe 2 in Tabelle I, p. 19, verwiesen.

Vermittelst des Titrierungsverfahrens habe ich die fünf eingangs genannten Leimsorten auf ihr Bindungsvermögen für Tannin untersucht.

Bei allen verminderte sich das Bindungsvermögen innerhalb der ersten 24h um ungefähr 50 %, weiterhin erfolgte langsame Abnahme, wie aus den nachstehenden Tabellen und graphischen Darstellungen ersichtlich ist.

Es erübrigt sich noch zu bemerken, daß das Bindungsvermögen derjenigen Leimlösungen, die über 72h hinaus beobachtet wurden, nur mehr wenig abnahm, und daß diese (scheinbar) unbegrenzte Abnahme wohl auf beginnende langsame Zersetzung der Lösung durch Mikroben zurückzuführen ist.

Tabelle I.
Grenzzahlen für Leim I.

Versuchsreihe	Art der Ausführung	Alter der Leimlösung: Frisch	24h	48h	72h	96h	120h	144h	Konzentration der Leimlösung
		Von 1 Teil Leim gebundene Teile Tannin							
1.	Nicht geschüttelt	0,78	—	0,43	0,40	0,38	0,35	0,33	0,40 %
	Nach 72h erwärmt	0,78	—	0,35	—	—	—	—	
2.	Nicht geschüttelt	0,73	0,46	0,44	—	0,39	0,37	0,34	0,41 %
3.	Nicht geschüttelt	0,74	0,48	0,45	—	0,41	0,38	0,36	0,42 %
4.	Nicht geschüttelt	0,77	—	0,43	0,37	0,30	—	—	0,30 %
	Geschüttelt	—	—	0,37	0,30	0,27	—	—	
5.	Nicht geschüttelt	0,77	—	0,37	0,33	—	0,27	—	0,30 %
	Geschüttelt	0,73	—	0,40	0,33	—	0,27	—	
6.	Nicht geschüttelt	0,78	0,48	—	—	—	—	—	0,27 %
	Geschüttelt	0,78	0,48	—	—	—	—	—	

Tabelle II.
Grenzzahlen für Leim II.

Versuchsreihe	Art der Ausführung	Alter der Leimlösung: Frisch	24h	48h	72h	96h	120h	144h	Konzentration der Leimlösung
		Von 1 Teil Leim gebundene Teile Tannin							
1.	Nicht geschüttelt	0,79	0,57	0,55	0,50	0,48	—	0,41	0,42 %
	Nach 72h erwärmt	0,79	0,55	—	—	—	—	—	
2.	Nicht geschüttelt	0,81	—	—	—	—	—	—	0,47 %
	Geschüttelt	0,83	—	—	—	—	—	—	

Tabelle III.

Grenzzahlen für Leim III.

Versuchsreihe	Art der Ausführung	Alter der Leimlösung: Frisch	24 h	48 h	72 h	96 h	120 h	144 h	Konzentration der Leimlösung
		Von 1 Teil Leim gebundene Teile Tannin							
1.	Nicht geschüttelt	0,66	0,34	0,32	—	0,26	0,24	—	0,38 %
	Geschüttelt	—	0,32	0,29	—	0,26	0,21	—	
2.	Nicht geschüttelt	0,66	0,37	0,34	0,34	—	0,32	0,32	0,38 %
	Geschüttelt	0,63	0,37	0,34	0,32	—	0,32	0,28	
3.	Nicht geschüttelt	0,70	—	0,38	0,38	0,38	0,35	—	0,40 %
	Geschüttelt	0,68	—	0,35	0,35	0,35	0,35	—	
4.	Nicht geschüttelt	0,70	0,44	—	0,37	—	—	—	0,43 %
	Geschüttelt	0,70	0,42	—	0,35	—	—	—	
5.	Nicht geschüttelt	0,73	0,33	—	0,30	—	—	—	0,40 %
	Geschüttelt	0,70	0,33	—	0,30	—	—	—	
6.	Nicht geschüttelt	0,72	0,42	—	0,39	—	—	—	0,36 %
	Geschüttelt	0,69	0,39	—	0,36	—	—	—	

Tabelle IV.

Grenzzahlen für Leim IV.

Versuchsreihe	Art der Ausführung	Alter der Leimlösung: Frisch	24 h	48 h	72 h	96 h	120 h	144 h	Konzentration der Leimlösung
		Von 1 Teil Leim gebundene Teile Tannin							
1.	Nicht geschüttelt	0,63	0,30	0,28	0,25	0,23	—	0,18	0,40 %
2.	Nicht geschüttelt	0,56	0,26	—	0,19	—	—	—	0,43 %
	Geschüttelt	0,54	0,26	—	0,21	—	—	—	
3.	Nicht geschüttelt	0,56	0,28	—	0,23	0,21	—	—	0,43 %
	Geschüttelt	0,56	0,26	—	0,23	0,21	—	—	
4.	Nicht geschüttelt	0,59	0,32	0,29	0,27	0,24	0,18	—	0,34 %
	Geschüttelt	0,62	0,29	0,29	0,24	0,21	0,18	—	
5.	Nicht geschüttelt	0,59	0,28	0,26	0,23	0,21	—	—	0,39 %
	Geschüttelt	0,56	0,31	0,28	0,23	0,21	—	—	
6.	Nicht geschüttelt	0,56	0,28	0,26	—	—	—	—	0,50 %
	Geschüttelt	0,54	0,30	0,24	—	—	—	—	

Tabelle V.

Grenzzahlen für Leim V.

Versuchsreihe	Art der Ausführung	Alter der Leimlösung: Frisch	24h	48h	72h	96h	120h	144h	Konzentration der Leimlösung
		Von 1 Teil Leim gebundene Teile Tannin							
1.	Nicht geschüttelt	0,67	0,31	0,26	—	—	—	—	0,39 %
	Geschüttelt	0,67	0,31	0,23	—	—	—	—	
2.	Nicht geschüttelt	0,67	0,37	0,33	—	—	—	—	0,30 %
	Geschüttelt	0,70	0,33	0,30	—	—	—	—	
3.	Nicht geschüttelt	0,68	0,34	0,29	—	—	—	—	0,38 %
	Geschüttelt	0,66	0,34	0,29	—	—	—	—	

Um das Verhalten der einzelnen Leimsorten untereinander vergleichen zu können, sind von sämtlichen für die einzelnen Altersstufen gefundenen Grenzzahlen die Mittelwerte genommen worden und in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

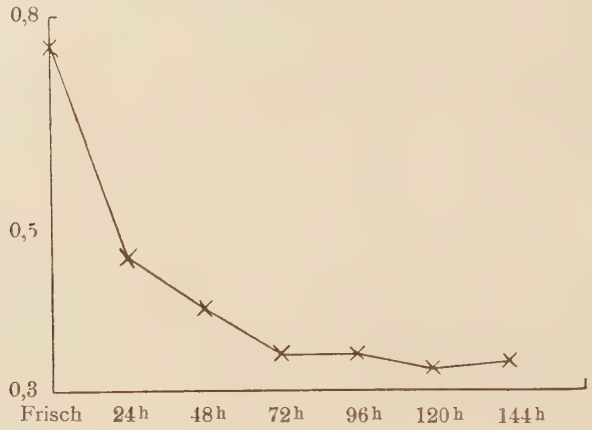
Tabelle VI.

Mittelwerte der Grenzzahlen für Leim I bis Leim V.

Leimsorte	Art der Ausführung	Alter der Leimlösung: Frisch	24h	48h	72h	96h	120h	144h
		Von 1 Teil Leim gebundene Teile Tannin						
I.	Nicht geschüttelt	0,76	0,47	0,41	0,37	0,37	0,34	0,34
	Geschüttelt	0,76	0,48	0,39	0,32	0,27	0,27	—
	Mittel:	0,76	0,48	0,41	0,35	0,35	0,33	0,34
II.	Nicht geschüttelt	0,80	0,56	0.55	0,50	0,48	—	0,41
	Geschüttelt	0,83	—	—	—	—	—	—
	Mittel:	0,81	0,56	0,55	0,50	0,48	—	0,41
III.	Nicht geschüttelt	0,70	0,38	0,35	0,36	0,32	0,30	0,32
	Geschüttelt	0,68	0,37	0,33	0,34	0,31	0,29	0,28
	Mittel:	0,69	0,37	0,34	0,35	0,31	0,30	0,30
IV.	Nicht geschüttelt	0,58	0,29	0,27	0,23	0,22	0,18	0,18
	Geschüttelt	0,56	0,28	0,27	0,23	0,21	0,18	—
	Mittel:	0,57	0,29	0,27	0,23	0,22	0,18	0,18
V.	Nicht geschüttelt	0,67	0,34	0,29	—	—	—	—
	Geschüttelt	0,68	0,33	0,27	—	—	—	—
	Mittel:	0,68	0,33	0,28	—	—	—	—

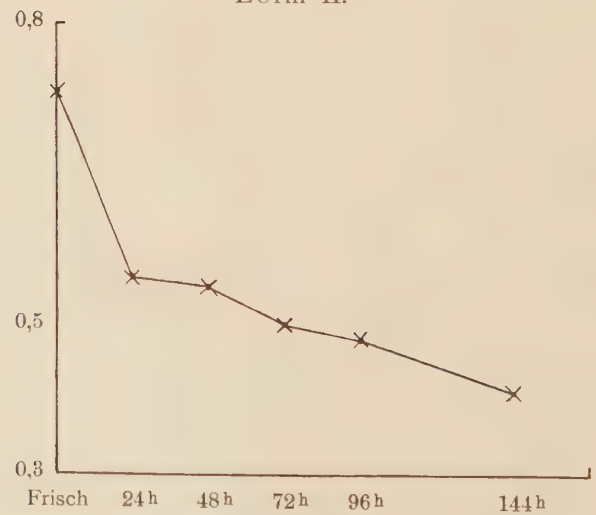
Noch besser veranschaulichen die Abnahme des Bindungsvermögens nachstehende Kurven. Auf der Ordinate sind vorstehende Mittelwerte der Grenzzahlen, auf der Abszisse die Altersstufen des Leims aufgetragen.

Leim I.



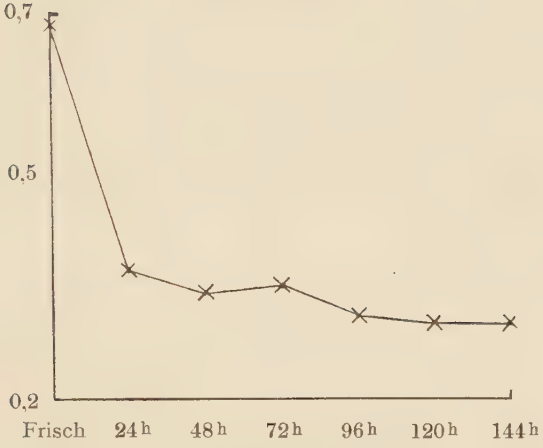
Figur 1.

Leim II.



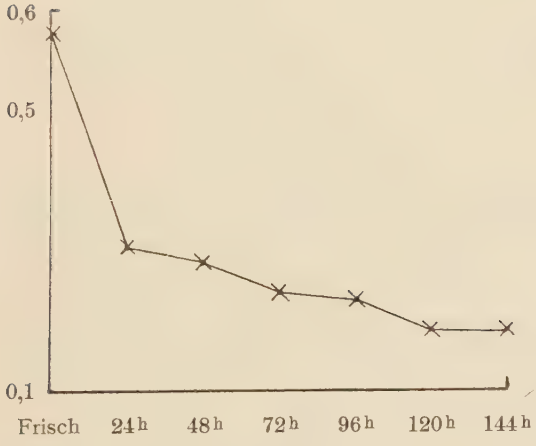
Figur 2.

Leim III.



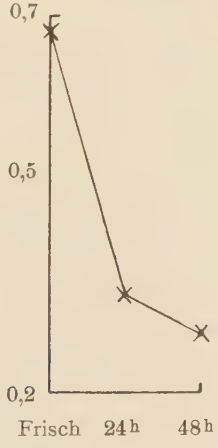
Figur 3.

Leim IV.



Figur 4.

Leim V.



Figur 5.

Man sieht aus der Zusammenstellung der Mittelwerte (Tab. VI, p. 21), daß das Bindungsvermögen der verschiedenen Leimsorten für Tannin Schwankungen aufweist. Es ist dies bei Beachtung des Umstandes, daß Leim ein nach chemischen

Grundsätzen nicht scharf zu charakterisierender Stoff ist, nicht verwunderlich. Das höchste Bindungsvermögen zeigt Leim II, das geringste die gewöhnliche Gelatine (Leim IV).

Zu bemerken ist noch, daß sich das Bindungsvermögen einer beliebig gealterten Leimlösung durch Erwärmen derselben wieder auf seinen ursprünglichen maximalen Wert bringen läßt. Es finden sich dazu einige Beispiele in den obigen Tabellen.

Da sich beim Grenzfall im Filtrat des Leimtannates Leim und Tannin nicht nachweisen ließ, so mußte ein solches Filtrat ohne Hinterlassung eines Rückstandes verdampfen und sich dadurch das Ergebnis der maßanalytischen Bestimmung kontrollieren lassen.

Diese Rückstandsbestimmungen habe ich in der Weise ausgeführt, daß ich durch Tritierung den Grenzfall ermittelte, in diesem Verhältnis etwas größere Volumina mischte und einen aliquoten Teil des Filtrates zur Trockne brachte.

Zu den nachstehend beschriebenen Rückstandsbestimmungen diente Leim I und Tannin III.

1. Rückstandsbestimmung.

Eine 0,46%ige frisch bereitete Leimlösung ergab den Grenzfall bei 10 ccm Leimlösung + 3,3 ccm 1%ige Tanninlösung, d. h. 1 Teil Leim bindet 0,72 Teile Tannin.

Zur Rückstandsbestimmung wurde das dreifache Quantum gemischt. 15 ccm Filtrat ergaben zur Trockne gebracht bei 100° einen Rückstand von 0,00235 g (im Mittel aus 2 Bestimmungen), daraus berechnet sich, daß 1 Teil Leim 0,67 Teile Tannin gebunden hatte.

Berücksichtigt man, daß zwischen der Titrierung und der Rückstandsbestimmung notwendigerweise einige Zeit verstreichen muß, in der der Titer der Leimlösung sich vermindert, so ist obiges Ergebnis zu verstehen. Das Filtrat hatte sich dementsprechend als schwach tanninhaltig erwiesen.

2. Rückstandsbestimmung.

Die zur vorstehenden Bestimmung benutzte Leimlösung ergab 24^h später den Grenzfall bei 10 ccm Leimlösung + 2,0 ccm Tanninlösung, d. h. es bindet 1 Teil Leim 0,43 Teile Tannin.

Die wie oben ausgeführte Rückstandsbestimmung ergab für 15 ccm Filtrat 0,0013 g Trockenrückstand, sodaß 1 Teil Leim 0,41 Teile Tannin bindet.

Das Filtrat erwies sich als minimal tanninhaltig.

3. Rückstandsbestimmung.

Die oben verwendete Leimlösung ergab 48^h alt den gleichen Grenzfall und das gleiche Resultat bei der Rückstandsbestimmung wie am Tage zuvor.

Zusammengestellt sind die Ergebnisse der drei Bestimmungen folgende:

Alter der Leimlösung:	Frisch	24^h	48^h
Grenzzahl durch Titrierung:	0,72	0,43	0,43
Grenzzahl durch Rückstandsbestimmung:	0,67	0,41	0,41

Wenngleich absolute Übereinstimmung nicht erzielt ist, so findet die beträchtliche Verminderung des Bindungsvermögens des Leims für Tannin innerhalb der ersten 24^h doch eine gewichtsanalytische Bestätigung.

Die Abweichungen sind einerseits bedingt durch die Zustandsänderung der frischen Leimlösung, andererseits durch die Schwierigkeiten, mit denen die Erzielung des Grenzfalles bei Anwendung größerer Volumina verbunden ist. (Man vergl. hierzu p. 40).

Zuletzt sei noch mitgeteilt, daß auch längere Zeit erhitzte Leimlösungen (β = Leimlösungen) in den Bereich der Untersuchungen gezogen worden sind. Die Bestimmung des Tanninbindungsvermögens erwies sich jedoch für diesen Fall als unmöglich, indem die Ausflockung niemals eine voll-

ständige ist, sodaß das Filtrat immer Leim und Tannin zugleich enthielt.[1])

Im Anschluß an die Titrierungen sei bemerkt, daß die Zustandsänderung der Leimlösung schon vor langer Zeit beobachtet wurde.

v. Fehling[2]) benutzte zu der Gerbstoffbestimmung eine 1 %ige Leimlösung. Dabei fand er, daß er von der frisch bereiteten Leimlösung zur Fällung von 0,2 g Galläpfelgerbsäure 33 ccm, von der einige Tage alten hingegen 35—40 ccm brauchte.

Nimmt man 33 ccm und 40 ccm als die weitesten Grenzen an, so ist die Grenzzahl seiner frischen Lösung 0,61, die der gealterten 0,50.

---

[1]) Eine ähnliche Beobachtung wurde von A. Müller gemacht. (Zeitschrift für angewandte Chemie **15**, 1237 (1902).

[2]) Wagners Jahresberichte der chemischen Technologie 1858, 512.

II. Das Bindungsvermögen des Leims für Tannin.

(2. Teil.)

Wie im vorigen Abschnitt bemerkt wurde, erweist sich das Leimtannat des Grenzfalles als wasserunlöslich und wasserbeständig. Verläuft hingegen die Reaktion zwischen Leim und Tannin bei einem Überschuß von letzterem, so resultiert ein wasserunbeständiges Leimtannat, wie später eingehend gezeigt werden wird.

Die Untersuchung der Zusammensetzung dieses unbeständigen Tannates ist Gegenstand des vorliegenden Abschnittes.

Bei der Ermittelung der Zusammensetzung wurde von der früher erwähnten Tatsache Gebrauch gemacht, daß ein bei Gegenwart von überschüssigem Tannin bereitetes Leimtannat ein nur tanninhaltiges, niemals aber auch leimhaltiges Filtrat liefert. Es wurde demgemäß eine bekannte Menge Leim in wässriger Lösung mit einem Überschuß von Tannin versetzt, in einem aliquoten Teile des Filtrates das nicht gebundene Tannin bestimmt und daraus die Menge des vom Leim zurückgehaltenen Tannins berechnet. Dazu war jedoch erforderlich, zunächst festzustellen, ob beim Zusammenbringen von Leim und Tannin sofort oder erst nach einiger Zeit Gleichgewicht eintritt und ob dabei in gewissen Grenzen die Temperatur von Einfluß ist.

Es seien deshalb zuerst diese Gleichgewichtsversuche beschrieben.

Das Material ist Leim I und Tannin III, alle Werte beziehen sich auf bei 100° getrocknete Substanz, die Leimlösung war stets frisch bereitet.

1. Gleichgewichtsversuche bei Zimmertemperatur. (16—17°).

Diese Versuche führte ich in Glasstöpselflaschen aus und brachte gleichzeitig in drei Gefäße eine bestimmte Menge Leim- und Tanninlösung.

Das erste Reaktionsgemisch filtrierte ich nach kräftigem Umschütteln sofort ab, das zweite ließ ich 3^h, das dritte 6^h unter öfterem Umschütteln stehen.

Versuchsreihe A.

Von einer 1%igen Tanninlösung setzte ich 30 ccm zu 40 ccm 0,6%iger Leimlösung, sodaß auf 1 Teil Leim 1,25 Teile Tannin zur Verwendung gelangten. Von den Filtraten brachte ich je 30 ccm zur Trockne, der Trockenrückstand bei 100° betrug 0,0077, 0,0079, und 0,0074 g (im Mittel aus 2 Bestimmungen).

Daraus berechnet sich:

1. Versuch, sofort filtriert: 1 Teil Leim bindet 1,18 Teile Tannin
2. „ nach 3^h „ 1 „ „ „ 1,17 „ „
3. „ „ 6^h „ 1 „ „ „ 1,18 „ „

Versuchsreihe B.

40 ccm 0,42%ige Leimlösung wurden mit 30 ccm 1%iger Tanninlösung versetzt, sodaß Leim und Tannin im Verhältnis 1,0 zu 1,79 stehen.

Die Rückstände von je 30 ccm Filtrat betrugen 0,0176, 0,0173 und 0,0178 g, woraus sich ergibt:

1. Versuch, sofort filtriert: 1 Teil Leim bindet 1,54 Teile Tannin
2. „ nach 3^h „ 1 „ „ „ 1,55 „ „
3. „ „ 6^h „ 1 „ „ „ 1,54 „ „

2. Gleichgewichtsversuche bei konstanter Temperatur.

Die Reaktionsgemische wurden bis zum Abfiltrieren bei konstanter Temperatur im Wasserthermostat belassen und mechanisch geschüttelt.

Die Temperatur betrug 25°, den ersten Versuch beließ ich 30′, den zweiten 4ʰ, den dritten 7ʰ im Thermostat.

Versuchsreihe A.

40 ccm 0,6%ige Leimlösung wurden mit 30 ccm 1%iger Tanninlösung versetzt, Leim und Tannin stehen also im Verhältnis 1,0 : 1,25.

Die Rückstände von je 30 ccm Filtrat betrugen 0,0079, 0,0079 und 0,0082 g. Daraus ergibt sich:

1. Versuch, nach 30′ filtriert: 1 Teil Leim bindet 1,17 Teile Tannin
2. „ „ 4ʰ „ 1 „ „ „ 1,17 „ „
3. „ „ 7ʰ „ 1 „ „ „ 1,17 „ „

Versuchsreihe B.

8 ccm 0,6%ige Leimlösung wurden mit 32 ccm Wasser verdünnt und 30 ccm 1%ige Tanninlösung zugefügt, sodaß Leim und Tannin im Verhältnis von 1,0 zu 6,25 zur Verwendung kamen. Je 30 ccm Filtrat lieferten 0,0868, 0,0878 und 0,0872 g Trockenrückstand. Daraus resultiert:

1. Versuch, nach 30′ filtriert: 1 Teil Leim bindet 2,03 Teile Tannin
2. „ „ 4ʰ „ 1 „ „ „ 1,98 „ „
3. „ „ 7ʰ „ 1 „ „ „ 2,01 „ „

Versuchsreihe C.

4 ccm 0,6%ige Leimlösung wurden mit 36 ccm Wasser verdünnt und mit 30 ccm 1%iger Tanninlösung versetzt, d. h. Leim und Tannin stehen im Verhältnis von 1,0 : 12,50. Je 30 ccm Filtrat ergaben 0,1068, 0,1061 und 0,1072 g Rückstand, sodaß sich folgendes Resultat daraus berechnet:

1. Versuch, nach 30′ filtriert: 1 Teil Leim bindet 2,12 Teile Tannin
2. „ „ 4ʰ „ 1 „ „ „ 2,19 „ „
3. „ „ 7ʰ „ 1 „ „ „ 2,08 „ „

Diese Versuche zeigten, daß beim Zusammenbringen von Leim und Tannin in wässriger Lösung in kurzer Zeit Gleichgewicht eintritt und daß die Temperatur inner-

halb gewisser Grenzen (16—25°) keinen Einfluß auszuüben vermag.

Somit waren die Bedingungen erfüllt, unter denen die Untersuchung des nicht wasserbeständigen Leimtannates in der oben angegebenen Weise durchführbar erschien.

Versuchsreihe A.

Das Material ist Leim I und Tannin III, die Leimlösung war bei allen Versuchen frisch.

Alle Proben wurden 1h **bei 25°** im Thermostat geschüttelt, alle Werte beziehen sich auf bei 100° getrocknete Substanz.

Als Ausgangsmaterial diente teils 1%ige, teils 2%ige Tanninlösung und 0,6%ige Leimlösung.

Um bei allen Proben das gleiche Flüssigkeitsquantum (60 ccm) zu haben, wurde die Leimlösnng wenn nötig mit Wasser verdünnt.

Zur Ermittlung des nicht gebundenen Tannins brachte ich 30 ccm Filtrat zur Trockne.

In dieser Weise habe ich 17 Versuche ausgeführt und dabei den Tanninüberschuß allmählich gesteigert. In nachstehender Tabelle finden sich die Resultate sowie die analytischen Daten dieser Untersuchungen.

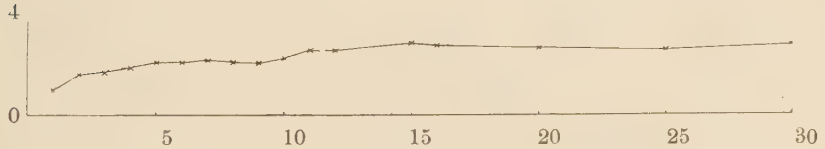
Nr. des Versuchs	Leimlösung	Tanninlösung	Rückstand bei 100° von 30 ccm Filtrat in g (im Mittel aus 2 Bestimmungen)	Teile Tannin, die auf 1 Teil Leim in Anwendung kamen	Teile Tannin, die von 1 Teil Leim gebunden wurden
1.	40 ccm 0,6% + 8 ccm H_2O	12 ccm 2%	0,0045	1	0,96
2.	15 „ 0,6 „ + 27 „ H_2O	18 „ 1 „	0,02045	2	1,55
3.	20 „ 0,6 „ + 4 „ H_2O	36 „ 1 „	0,0804	3	1,66
4.	15 „ 0,6 „ + 9 „ H_2O	36 „ 1 „	0,09385	4	1,91
5.	15 „ 0,6 „	45 „ 1 „	0,1329	5	2,05
6.	10 „ 0,6 „ + 14 „ H_2O	36 „ 1 „	0,11805	6	2,07
7.	10 „ 0,6 „ + 8 „ H_2O	42 „ 1 „	0,14435	7	2,19
8.	10 „ 0,6 „ + 2 „ H_2O	48 „ 1 „	0,17665	8	2,11
9.	5 „ 0,6 „ + 28 „ H_2O	27 „ 1 „	0,1040	9	2,07
10.	5 „ 0,6 „ + 25 „ H_2O	30 „ 1 „	0,1150	10	2,34
11.	10 „ 0,6 „ + 17 „ H_2O	33 „ 2 „	0,2531	11	2,56

Nr. des Versuchs	Leimlösung	Tanninlösung	Rückstand bei 100° von 30 ccm Filtrat in g (im Mittel aus 2 Bestimmungen)	Teile Tannin, die auf 1 Teil Leim in Anwendung kamen	Teile Tannin, die von 1 Teil Leim gebunden wurden
12.	10 ccm 0,6% + 14 ccm H_2O	36 ccm 2%	0,28175	12	2.61
13.	10 „ 0,6 „ + 5 „ H_2O	45 „ 2 „	0,36325	15	2,89
14.	10 „ 0,6 „ + 2 „ H_2O	48 „ 2 „	0,3959	16	2,80
15.	5 „ 0,6 „ + 25 „ H_2O	30 „ 2 „	0,2594	20	2,71
16.	5 „ 0,6 „ + 17,5 „ H_2O	37,5 „ 2 „	0,33625	25	2,58
17.	5 „ 0,6 „ + 10 „ H_2O	45 „ 2 „	0,40855	30	2,76

Wie ersichtlich, wächst das Bindungsvermögen des Leims für Tannin mit steigendem Tanninüberschuß, um bei Verwendung von 15 Teilen Tannin auf 1 Teil Leim (Vers. 13) seinen maximalen Wert zu erreichen.

Nachstehende graphische Darstellung veranschaulicht die Ergebnisse dieser Versuchsreihe.

Es sind auf der Abzisse die auf 1 Teil Leim angewendeten, auf der Ordinate, die von 1 Teil Leim gebundenen Teile Tannin aufgetragen.



Figur 6.

Versuchsreihe B.

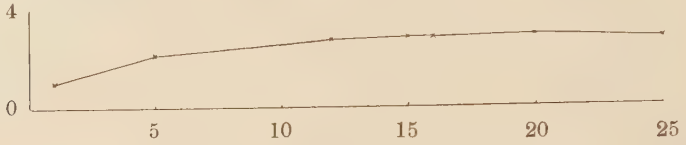
Die Temperatur betrug hier **30°** konstant, alle übrigen Bedingungen sind die gleichen wie unter A.

Nr. des Versuchs	Leimlösung	Tanninlösung	Rückstand bei 100° von 30 ccm Filtrat in g (im Mittel aus 2 Bestimmungen)	Teile Tannin, die auf 1 Teil Leim in Anwendung kamen	Teile Tannin, die von 1 Teil Leim gebunden wurden
1.	40 ccm 0,6% + 8 ccm H_2O	12 ccm 2%	0,0044	1	0,96
2.	15 „ 0,6 „	45 „ 1 „	0,13235	5	2,06
3.	10 „ 0,6 „ + 14 „ H_2O	36 „ 2 „	0,2790	12	2,70
4.	10 „ 0,6 „ + 5 „ H_2O	45 „ 2 „	0,36605	15	2,80
5.	10 „ 0,6 „ + 2 „ H_2O	48 „ 2 „	0,3973	16	2,76
6.	5 „ 0,6 „ + 25 „ H_2O	30 „ 2 „	0,25725	20	2,85
7.	5 „ 0,6 „ + 17,5 „ H_2O	37,5 „ 2 „	0,3340	25	2,73

Hier erreicht die gebundene Menge Tannin ihren größten Wert bei Verwendung von 20 Teilen Tannin auf 1 Teil Leim (Versuch 6).

Im übrigen stimmen jedoch die Resultate dieser Versuchsreihe mit denen der vorherigen innerhalb der erreichbaren Genauigkeit überein, sodaß der weiteren Steigerung der Temperatur um 5° keine Bedeutung beigemessen werden kann.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe ergeben graphisch dargestellt folgende Kurve:



Figur 7.

Versuchsreihe C.

Das Material ist Leim I und Tannin II, die Leimlösung war bei allen Versuchen frisch.

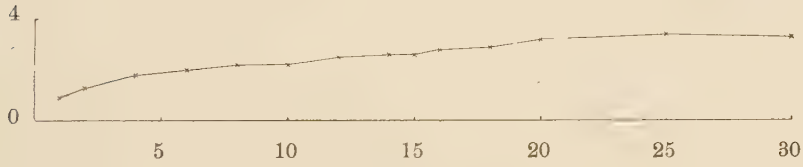
Alle Proben wurden bis zum Abfiltrieren 30′ bei Zimmertemperatur belassen und öfters umgeschüttelt. Zu jedem Versuch dienten 10 ccm 0,5%ige Leimlösung, diese wurden jeweils soweit mit Wasser verdünnt, daß das Flüssigkeitsquantum immer 40 ccm betrug.

Nr. des Versuchs	ccm Leimlösung 0,5%	ccm H_2O	ccm Tanninlösung 5%	Rückstand bei 100° von 20 ccm Filtrat in g	Teile Tannin, die auf 1 Teil Leim in **Anwendung** kamen	Teile Tannin, die von 1 Teil Leim **gebunden** wurden
1.	10	29	1	0,0019	1	0,92
2.	10	28	2	0,0166	2	1,34
3.	10	26	4	0,0559	4	1,76
4.	10	24	6	0,1002	6	1,99
5.	10	22	8	0,1454	8	2,18
6.	10	20	10	0,1940	10	2,24
7.	10	18	12	0,2378	12	2,49
8.	10	16	14	0,2862	14	2,55
9.	10	15	15	0,3105	15	2,58

Nr. des Versuchs	ccm Leim-lösung 0,5 %	ccm H_2O	ccm Tannin-lösung 5 %	Rückstand bei 100° von 20 ccm Filtrat in g	Teile Tannin, die auf 1 Teil Leim in **Anwendung** kamen	Teile Tannin, die von 1 Teil Leim **gebunden** wurden
10.	10	14	16	0,3297	16	2,81
11.	10	12	18	0,3778	18	2,89
12.	10	10	20	0,4210	20	3,16
13.	10	5	25	0,5412	25	3,35
14.	10	0	30	0,6678	30	3,29

Wie ersichtlich, tritt die maximale Bindung bei dieser Versuchsreihe erst bei Verwendung von 25 Teilen Tannin auf 1 Teil Leim ein (Versuch 13).

Die Ergebnisse der vorstehenden Reihe sind in folgendem Diagramm vereinigt.



Figur 8.

Versuchsreihe D.[1])

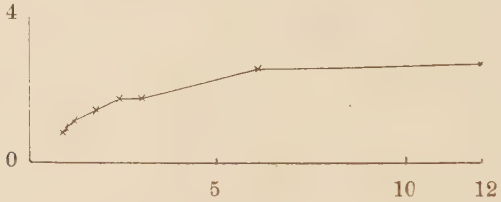
Das Material ist Leim II und Tannin II, die Leimlösung war frisch bereitet.

Die Versuche sind bei Zimmertemperatur ausgeführt, zu jeder Probe wurden 10 ccm 0,386 %ige Leimlösung verwendet, die Tanninlösung wurde soweit mit Wasser verdünnt, daß das Volumen überall 20 ccm betrug.

[1]) Dieser bereits im Jahre 1906 von Herrn Geheimrat Prof. Dr. Boehm ausgeführte Versuch wurde mir von ihm gütigst überlassen.

Nr. des Versuchs	ccm Leim-lösung 0,386%	ccm Tannin-lösung 4,96%	ccm H_2O	Rückstand bei 100° von 10 ccm Filtrat	Teile Tannin, die auf 1 Teil Leim in **Anwendung** kamen	Teile Tannin, die von 1 Teil Leim **gebunden** wurden
1.	10	0,7	9,3	0,0004	0,85	0,83
2.	10	0,8	9,2	0,0010	0,97	0,92
3.	10	1,0	9,0	0,0015	1,22	1,14
4.	10	1,5	8,5	0,0080	1,82	1,41
5.	10	2,0	8,0	0,0147	2,43	1,67
6.	10	2,5	7,5	0,0255	3,04	1,72
7.	10	5,0	5,0	0,0700	6,08	2,45
8.	10	10,0	0	0,1840	12,15	2,62

Nachstehende graphische Darstellung gibt die Resultate dieses Versuches wieder.



Figur 9.

Es folgen jetzt noch 3 Versuchsreihen, welche mit gealterter Leimlösung ausgeführt sind. Das Material ist überall Leim I und Tannin III.

Um zunächst festzustellen, ob bei Verwendung von überschüssigem Tannin die Menge des gebundenen Tannins vom Alter der Leimlösung abhängig ist, sind die beiden zunächst folgenden Versuchsreihen E und F so angeordnet, daß nicht der Tanninüberschuß, sondern das Alter der Leimlösung variiert wurde. Alle Proben wurden 1^h bei 25° im Thermostat geschüttelt.

Versuchsreihe E.

30 ccm 1%ige Tanninlösung wurden zu je 30 ccm frischer 24, 48 und 72^h alter 0,405%iger Leimlösung ge-

geben, sodaß Leim und Tannin im Verhältnis von 1,0 zu 2,47 stehen.

Je 30 ccm Filtrat ergaben 0,0525, 0,0544, 0,0554 und 0,0576 g Trockenrückstand (im Mittel aus 2 Bestimmungen). Daraus folgt:

Alter der Leimlösung:	Frisch	24h	48h	72h
Von 1 Teil Leim gebundene Teile Tannin:	1,61	1,58	1,56	1,53

Versuchsreihe F.

30 ccm 1%ige Tanninlösung wurden zu je 30 ccm frischer 24 und 72h alter 0,416%iger Leimlösung gegeben, Leim und Tannin stehen also im Verhältnis von 1,0 zu 2,40.

Je 30 ccm Filtrat lieferten 0,0497, 0,0517 und 0,0536 g Trockenrückstand (im Mittel aus 2 Bestimmungen). Daraus ergibt sich:

Alter der Leimlösung:	Frisch	24h	72h
Von 1 Teil Leim gebundene Teile Tannin:	1,61	1,58	1,54

Somit läßt sich aussagen, daß auf die Zusammensetzung des nicht wasserbeständigen Leimtannates das Alter der Leimlösung nur von unwesentlichem Einfluß ist.

Denn aus Versuchsreihe A (p. 30) läßt sich interpolieren, daß bei Verwendung von 2,5 Teilen Tannin auf 1 Teil frischen Leim annähernd 1,6 Teile Tannin von 1 Teil Leim gebunden werden.

Dieses Mischungsverhältnis lag annähernd auch den obigen Versuchen mit gealtertem Leim zugrunde, in der Tat liegen auch dort die Ergebnisse in der Nähe des Wertes 1,6.

Versuchsreihe G.

Diese Reihe schließt sich den beiden vorigen insofern ergänzend an, als eine Leimlösung von bestimmtem Alter mit wechselndem Tanninüberschusse versetzt wurde. Die Reaktionsgemische wurden 30′ bei Zimmertemperatur belassen, öfters umgeschüttelt und abfiltriert.

Die verwendete Leimlösung war 48h alt.

Nr. des Versuchs	Leimlösung	Tanninlösung	Rückstand von 30 ccm Filtrat in g	Teile Tannin, die auf 1 Teil Leim in Anwendung kamen	Teile Tannin, die von 1 Teil Leim gebunden wurden
1.	15 ccm 0,6 %	45 ccm 1 %	0,1383	5	1,93
2.	5 „ 0,6 „ + 25 ccm H_2O	30 „ 1 „	0,1196	10	2,00
3.	10 „ 0,6 „ + 5 „ H_2O	45 „ 2 „	0,3706	15	2,64

Innerhalb der erreichbaren Genauigkeit stimmen auch diese Werte mit den entsprechenden der Versuchsreihe A (p. 30) überein, sodaß man in der Tat die Zusammensetzung des nicht wasserbeständigen Leimtannates als vom Alter der Leimlösung unabhängig bezeichnen darf.

Es steht dies Verhalten im Gegensatz zu dem des wasserbeständigen Tannates, dessen Zusammensetzung, wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, mit dem Alter der Leimlösung veränderlich ist.

Das Resultat läßt sich auch so ausdrücken, daß jenseits des Grenzfalles, also in diesem Sinne bei einem Überschuß von Tannin in der Lösung, das Bindungsvermögen des Leims für Tannin von seinem Alter unabhängig ist.

Es erübrigt sich noch eine kurze Betrachtung über die Höhe des erreichbaren Maximums der gebundenen Menge Tannin.

Dazu seien von den Versuchsreihen A, B und C die Einzelwerte mit der größten Menge gebundenen Tannins zusammengestellt.

Versuchsreihe	Auf 1 Teil Leim angewendete Teile Tannin	Von 1 Teil Leim gebundene Teile Tannin
A.	15	2,89
B.	20	2,85
C.	25	3,35

Als Durchschnittsergebnis erhält man daraus, daß bei Verwendung von 20 Teilen Tannin 3,03 Teile von 1 Teil Leim gebunden werden.

Nicht unerwähnt mag bleiben, daß die so außerordentlich variable Zusammensetzung des bei einem Überschuß von Tannin bereiteten Leimtannates schon früher beobachtet worden ist.

Löwenthal[1]) hatte eine Gerbstoffbestimmung vermittelst Leimlösung ausgearbeitet und schließt eine diesbezügliche Veröffentlichung mit folgenden Worten:

„Ich habe wiederholt versucht, meine Gerbstoffbestimmung umgekehrt zur Leimbestimmung anzuwenden, indem ich eine bestimmte Quantität Leim mit einem Überschuß von Tannin fällte, filtrierte und im Filtrat den Gerbstoff bestimmte. Es scheiterten aber diese Versuche daran, daß bei steigender Quantität Gerbstoff auch der gebundene Gerbstoff sich vermehrte, und zwar derart, daß ich bis heute noch kein Maximum feststellen konnte."

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie **16,** 33 (1877).

III. Eigenschaften des Leimtannates.

1. Das wasserbeständige Leimtannat.

A. Wasserbeständiges Leimtannat aus frisch bereiteter Leimlösung.

Noch feucht mit Wasser übergossen und 60′ bei Zimmertemperatur damit in Berührung gelassen, liefert ein solches Leimtannat ein Filtrat, in welchem mit Eisenchlorid- und Kaliumquecksilberjodidlösung Tannin und Leim nicht nachweisbar sind.

Digeriert man das noch feuchte Tannat 20′ mit Wasser von 40—55°, so erweist sich das Filtrat gleichfalls als von nachweisbaren Spuren von Leim und Tannin frei.

Schüttelt man das Leimtannat nur wenige Minuten mit Alkohol, so erhält man ein stark tanninhaltiges Filtrat.

Behandelt man ein solches Tannat fortgesetzt mit Alkohol von 40—60° unter oftmaliger Erneuerung des Alkohols, so läßt sich dem Leimtannat fast sämtliches Tannin entziehen.

Digeriert man dann den verbliebenen Rest des Leimtannates 30′ mit wenig Wasser von 40° und engt den abfiltrierten Auszug bei mäßiger Wärme ein, so erhält man nach einigem Stehen eine Gallerte, die sich bei gelindem Erwärmen zur klaren Flüssigkeit löst und nach dem Erkalten wieder erstarrt.

In einem speziellen Falle gelang es, einem solchen wasserbeständigen Leimtannat von der Zusammensetzung 1 Teil Leim zu 0,67 Teile Tannin (0,086 g Leim und 0,058 g Tannin) 97,94 % Tannin (0,0568 g) zu entziehen.

Sämtliche alkoholischen Auszüge enthielten allerdings etwas Gallussäure, die als Tannin mit in Rechnung gestellt ist. Da jedoch die Rückstände der alkoholischen Auszüge in wenig Wasser gelöst auf Zusatz von Leimlösung starke Ausflockung zeigten, kann man sie recht wohl als in der Hauptsache aus Tannin bestehend ansprechen. Andererseits läßt sich durch Behandeln des Rückstandes der Alkoholauszüge mit Äther die Gallussäure kristallinisch erhalten.

Die in diesem Falle in der oben beschriebenen Weise erhaltene Gallerte gab, in Lösung gebracht, alle Leimreaktionen, hingegen ließ sich Tannin darin nicht nachweisen.

B. Wasserbeständiges Leimtannat aus gealterter Leimlösung.

Noch feucht mit Wasser übergossen und 60′ bei Zimmertemperatur damit in Berührung gelassen, liefert ein solches Leimtannat ein Filtrat, in welchem sich Leim und Tannin mit Kaliumquecksilberjodid- resp. Eisenchloridlösung nicht nachweisen lassen.

Digeriert man das noch feuchte Tannat 20′ mit Wasser von 40°, so enthält das Filtrat Leim, jedoch keine nachweisbaren Spuren Tannin.

Schüttelt man ein solches Leimtannat nur wenige Minuten mit Alkohol, so erweist sich das Filtrat als stark tanninhaltig.

Es gelingt nicht, ein wasserbeständiges, aus gealterter Leimlösung bereitetes Tannat in ein solches von der Zusammensetzung des aus frischer Leimlösung bereiteten überzuführen, indem man dem in Wasser suspendierten Leimtannat noch so viel Tannin zusetzt, als das aus frischer Leimlösung bereitete mehr bindet.

Es resultiert vielmehr ein nicht wasserbeständiges Tannat, indem es bei Zimmertemperatur geringe, beim Erwärmen größere Mengen Tannin an Wasser abgibt.

C. Allgemeine Bemerkungen über das wasserbeständige Leimtannat.

Suspendiert man ein solches Leimtannat noch feucht in etwas Wasser und versetzt mit wenig Eisenchloridlösung, so färben sich die einzelnen Flocken intensiv blau, indeß die Flüssigkeit nur die schwach gelbliche Farbe des Eisenchlorids aufweist. Dies Verhalten ist für das wasserbeständige Leimtannat charakteristisch.

In Eisessig ist das frisch gefällte Leimtannat etwas, in verdünnter Sodalösung hingegen rasch und vollständig löslich. Fügt man nach erfolgter Lösung sofort eine verdünnte Säure bis zur schwach sauren Reaktion hinzu, so scheidet sich ein flockiger, aus anscheinend unverändertem Leimtannat bestehender Niederschlag ab. Das Filtrat enthält keine nachweisbaren Spuren von Leim und Tannin.

Getrocknet erweist sich das wasserbeständige Leimtannat nicht nur resistent gegen die Behandlung mit Wasser, sondern auch gegen Alkohol.

Erwärmt man es hingegen 3^h auf 100^0 oder läßt es 24^h in Berührung mit Wasser, so zersetzt es sich unter Abspaltung von Gallussäure.

Die Herstellung größerer Mengen wasserbeständigen Leimtannates begegnet erheblichen Schwierigkeiten.

Zunächst ist es praktisch unausführbar, zwei Lösungen, die mit einander in Reaktion treten sollen, momentan völlig zu vermischen. Dies ist aber bei der Bereitung des wasserbeständigen Tannates erforderlich, denn setzt man z. B. der Leimlösung nach und nach die Tanninlösung zu, so besteht die Möglichkeit, daß sich der Leim an der Einflußstelle der Tanninlösung mit so viel Tannin beladet, daß es zur Bildung des nicht wasserbeständigen Tannates kommt.

Ganz sicher tritt dies ein, wenn man umgekehrt der Tanninlösung die Leimlösung zusetzt.

Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, daß das Leimtannat zuweilen nicht ausflockt, sondern in so feiner Verteilung in der Flüssigkeit suspendiert bleibt, daß seine Isolierung auf keine Weise gelingt.

Immerhin gelang es, solche beständige Tannate einige Male in Mengen von 2—3 g (lufttrocken) herzustellen.

An einem derselben wurde die Zusammensetzung durch Bestimmung des Stickstoff-Gehaltes kontrolliert. Die nach Kjeldahl ausgeführte Stickstoffanalyse ergab folgende Werte:

Leimtannat bei 100° konstant in g:	Gebundene Menge $\frac{H_2SO_4}{n.\ 10}$ in ccm:	% N:	% Leim:
0,2726	22,00	11,30	61,81
0,3381	26,50	10,97	60,03

Zur Berechnung des Leimgehaltes war der Stickstoffgehalt des zu dem Leimtannat verwendeten Leimes V ermittelt und zu 18,28% gefunden worden.

Die Titrierung, auf Grund deren das Leimtannat hergestellt worden war, hatte ergeben, daß 1 Teil Leim an 0,71 Teile Tannin gebunden ist, woraus sich sein Leimgehalt zu 58,48%, sein Stickstoffgehalt zu 10,69% berechnet.

Mit diesen Werten stimmen die durch Analyse gefundenen hinreichend genau überein.

2. Das nicht wasserbeständige Leimtannat.

A. Verhalten des nicht wasserbeständigen Leimtannates gegen Wasser.

Behandelt man ein solches, bei einem Überschuß von Tannin hergestelltes Tannat noch feucht nur wenige Minuten mit etwas Wasser, so erhält man ein stark tanninhaltiges Filtrat. Diese Tanninabgabe vermindert sich auch bei wochenlanger Behandlung mit Wasser nicht.

Nach vorherigem Trocknen wird Tannin an kaltes Wasser viel langsamer, an heißes Wasser reichlicher abgegeben.

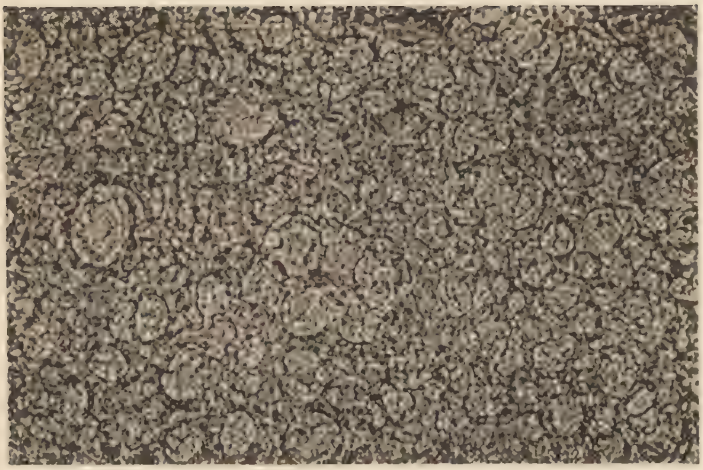
Wie das wasserbeständige Leimtannat, so wird auch das nicht wasserbeständige, getrocknete Leimtannat durch Erhitzen auf 100° oder durch längere Einwirkung von Wasser unter Abspaltung von Gallussäure zerlegt.

In einem speziellen Falle wurde die Zerlegung eines solchen unbeständigen Tannates nach vorherigem Trocknen durch Wasser annähernd quantitativ verfolgt, worüber hier in Kürze berichtet sei.

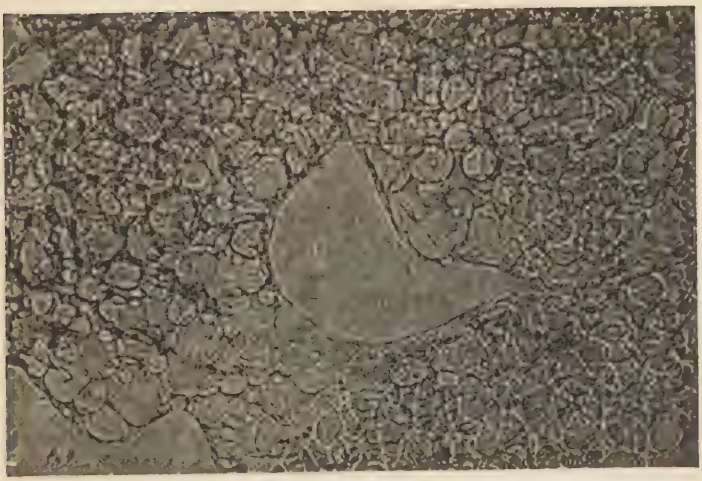
0,3 g eines solchen Leimtannates wurden nacheinander 22 Male 2^h mit je 30 ccm Wasser von 60^0 behandelt und die Rückstände der filtrierten Auszüge bei 100^0 zur Wägung gebracht. Die erhaltenen Werte sind folgende:

Auszug	Rückstand bei 100° getrocknet in g	Rückstand bei 100° getrocknet in % des gebundenen Tannins
1.	0,0082	2,73
2.	0,0133	4,43
3.	0,0093	3,10
4.	0,0058	1,93
5.	0,0049	1,63
6.	0,0035	1,17
7.	0,0187	6,23
8.	0,0054	1,80
9.	0,0046	1,53
10.	0,0050	1,67
11.	0,0035	1,17
12.	0,0051	1,70
13.	0,0040	1,33
14.	0,0037	1,23
15.	0,0066	2,20
16.	0,0031	1,03
17.	0,0033	1,10
18.	0,0023	0,77
19.	0,0027	0,90
20.	0,0021	0,70
21.	0,0014	0,47
22.	0,0022	0,73
In Summa: 22.	0,1187	39,55

Bei der Untersuchung der Rückstände hatte sich nur Tannin und etwas Gallussäure, nicht aber Leim nachweisen lassen.



Figur 10a.



Figur 10b.

Da jedoch das Leimtannat nur 39,39 % Tannin enthielt (1 Teil Leim ist an 0,65 Teile Tannin gebunden), hingegen 39,55 % in Lösung gegangen waren und sich das verbliebene Leimtannat noch immer als taninhaltig erwies, so mußte auch Leim oder ein Zersetzungsprodukt desselben in Lösung gegangen sein, das sich dem Nachweis entzogen hatte.

Das verbliebene Leimtannat bildete eine braune, zähe, lederartige Masse, ein Teil derselben löste sich innerhalb 8 Tagen nur zum kleinsten Teil in 5 %iger Sodalösung. Unter dem Mikroskop zeigten diese mit Soda behandelten Stücke wabenartige Struktur, wie aus den Mikrophotogrammen (Fig. 10a u. 10b) ersichtlich ist.

Das Leimtannat wurde nun noch 6 mal 2^h mit Wasser von 75° behandelt, die in Lösung gehende Tanninmenge nahm mehr und mehr ab, während sich fortschreitend größere Mengen Leim in den Auszügen fanden. Das Leimtannat bildete jetzt stark gequollene gallertige Stücke, die durchaus den Eindruck gequollener Gelatineplatten machten.

Zuletzt wurde das Leimtannat 33^h mit 60 ccm Wasser (unter Ersatz des verdampfenden Wassers) auf 75° erwärmt, ohne daß es gelang, es völlig in Lösung zu bringen.

Der abfiltrierte wässrige Auszug enthielt keine nachweisbaren Mengen Tannin, gab hingegen alle Leimreaktionen, obgleich er beim Einengen nicht gelatinierte, was allerdings infolge des langen Erhitzens kaum zu erwarten stand. Der unlösliche Teil bestand aus dünnen, häutigen Stücken, die sich in Kalilauge ohne Rotfärbung lösten und sich in Eisenchloridlösung nicht blau färbten, demnach auch kein Tannin mehr in nachweisbarer Menge enthielten.

B. Verhalten des nicht wasserbeständigen Leimtannates gegen Alkohol.

Behandelt man ein solches Leimtannat noch feucht nur wenige Minuten mit Alkohol, so erweist sich das Filtrat als sehr stark tanninhaltig.

In einem speziellen Falle wurde die Zerlegung eines nicht wasserbeständigen Tannates durch Alkohol quantitativ verfolgt.

Das noch feuchte Leimtannat wurde mit Alkohol übergossen und mehrere Tage hindurch mit immer neuen Mengen Alkohol bei 60° behandelt.

Es gelang so, dem Leimtannat (bestehend aus 1,0 g Leim und 1,55 g Tannin) 1,4463 g oder **93,29**% des gebundenen Tannins zu entziehen.

Allerdings fand sich in allen Alkoholrückständen stets eine geringe Menge Gallussäure, die als Tannin mit in Rechnung gestellt ist, während sich die Hauptmenge des Rückstandes als aus (durch Leimlösung fällbarem) Tannin bestehend erwies.

Bemerkenswert ist, daß die letzten Reste Tannin dem Leimtannat äußerst hartnäckig anhaften und eine völlig quantitative Zerlegung des Leimtannates in seine Komponenten nahezu ausschließen.

Aus dem verbliebenen Anteil des Leimtannates konnte durch Behandlung mit wenig Wasser von 40° und Einengen des erhaltenen Auszuges eine Gallerte gewonnen werden.

Der Trockenrückstand derselben betrug 0,0608 g, sodaß vom vorhandenen Leim ungefähr 6%, also nur wenig in Lösung gegangen war.

In Wasser gelöst, gab die Gallerte alle Leimreaktionen und zeigte starke Linksdrehung, welche innerhalb 24h von —117° bis —187° anstieg, welches Verhalten, wie später gezeigt werden soll, für den Leim charakteristisch ist.

Zu bemerken ist ferner, daß nur 2 wässrige Auszüge des verbliebenen Teiles des Leimtannates eine Gallerte lieferten. In den übrigen Auszügen fand sich zwar auch Leim oder wenigstens ein leimähnlicher Körper, die in Lösung gehende Menge wurde aber sehr bald außerordentlich gering.

Das demnach fast als unlöslich zu bezeichnende Leimtannat bildete in diesem Stadium eine dunkelbraune, zähe,

kautschukähnliche Masse, die sich zu Fäden ausziehen ließ und sich in Eisenchloridlösung alsbald blau färbte.

Auch nach vorherigem Trocknen gibt nicht wasserbeständiges Leimtannat Tannin an Alkohol ab, und zwar reichlicher als an Wasser, wie nachfolgender Versuch lehrt.

Je 0,3 g eines solchen Leimtannates wurden mit 30 ccm Wasser und 30 ccm Alkohol 5^h auf 60^0 erwärmt.

Die Rückstände der Auszüge betrugen (bei 100^0 getrocknet) 0,0075 g und 0,0200 g, stehen also im Verhältnis von 1,0 : 2,67.

C. Eine allgemeine Bemerkung über das nicht wasserbeständige Leimtannat.

Titriert man in der in Abschnitt I angegebenen Weise eine Leimlösung mit gallussäurefreiem Tannin und prüft die Filtrate gleichzeitig mit Cyankaliumlösung auf Gallussäure, so erweisen sich alle Filtrate als etwas gallussäurehaltig, mit Ausnahme des Filtrates des Grenzfalles.

Es wird somit beim Zusammenbringen von wässrigen Lösungen von Leim und Tannin das letztere zu einem, wenn auch geringen, so doch nachweisbarem Teile zerlegt. Nur im Grenzfall ist die abgespaltene Menge Gallussäure so gering, daß sie sich dem Nachweis entzieht, sofern man nicht die Annahme macht, daß in diesem besonderen Falle die Bildung der Gallussäure überhaupt unterbleibt.

Das Auftreten von Gallussäure bei der Bereitung ist somit für das nicht wasserbeständige Leimtannat charakteristisch.

IV. Beitrag zur Kenntnis des Drehungsvermögens des Leims.

Die Linksdrehung des Leims ist bisher wenig untersucht worden, es finden sich, soweit mir bekannt, in der Literatur nur drei darauf bezügliche Arbeiten.

De Bary[1]) untersuchte die Drehung von Gelatine und Hausenblase und gibt für die Abhängigkeit der Drehung von der Temperatur folgende Zahlen an:

Gramm Substanz in 100 ccm	Spezifische Drehung	Temperatur
6,12	—123,0°	35—40°
6,12	—130,0°	24—25°
3,06	—125,0°	35°
3,06	—130,5°	24—25°
1,53	—130,5°	30°

Die zwei weiteren Arbeiten sind Untersuchungen über das Drehungsvermögen des β-Leims.

Krüger[2]) gab als Novum für den β-Leim an, daß beim Übergang von α-Leim in β-Leim die spezifische Drehung beträchtlich herunter geht, von —167,5° auf —136°.

Framm[3]) untersuchte den Einfluß der Konzentration am β-Leim und gibt folgende Zahlen an:

Konzentration:	5%	4%	3%	2%	1%
Spezif. Drehung:	-120,7°	—118,1°	—117,5°	—114,0°	—113,7°

[1]) Hoppe-Seylers Medizinisch-chemische Untersuchungen **1**, 71 (1866).
[2]) Malys Jahresberichte über die Fortschritte der Tierchemie 1889, 29.
[3]) Pflügers Archiv für die gesamte Physiologie **68**, 144 (1897).

Wie später gezeigt werden wird, sind alle diese Resultate nicht einwandfrei. Die Drehung des Leims ist in komplizierter Weise abhängig von mehreren Faktoren, eine exakte Untersuchung des Drehungsvermögens ist nur unter Einhaltung besonderer Vorsichtsmaßregeln möglich.

Vor Wiedergabe der diesseits erhaltenen Resultate mögen aus diesem Grunde einige Bemerkungen über die notwendigen Vorbedingungen und über die Art der Ausführung dieser Untersuchungen Platz finden.

Da trübe Leimlösungen zur Polarisation nicht brauchbar sind, wurden klare Lösungen auf folgende Weise hergestellt.

Der Leim wurde nach gutem Quellen mit der erforderlichen Menge Wasser 6—8^h einer Temperatur von 80° ausgesetzt, die Lösung durch doppeltes, glattes, gehärtetes Filter filtriert und in völlig gefüllten, sterilisierten Glasstöpselflaschen aufbewahrt, welche mit Lauge und Säure behandelt und in bekannter Weise gedämpft worden waren.

So bereitete Lösungen zeigten höchstens im auffallenden Lichte minimale Opaleszenz.

Bei Lösungen von ungefähr 1% Leimgehalt ab ist der Erfolg unsicher, und damit hängt es einerseits zusammen, daß sich exakte Untersuchungen nur mit Lösungen bis zu ungefähr 0,8% Leimgehalt ausführen ließen. Andrerseits bedingt bei Lösungen von höherer Konzentration die Eigenfarbe des Leims eine Gelbfärbung, die eine optische Messung von der erforderlichen Genauigkeit ausschließt.

Erhitzt man die Lösungen vor der Beobachtung höher und länger, oder wählt die Beobachtungstemperatur höher als 15°, so liegen die Verhältnisse etwas günstiger.

Wie später gezeigt werden wird, bedingt längeres vorheriges Erwärmen (auch schon 6—8stündiges Erwärmen) eine dauernde Herabsetzung der Linksdrehung, dies ist bei allen auf obige Weise bereiteten Lösungen zu berücksichtigen.

Da jedoch nur kurze Zeit erwärmte Leimlösungen zufolge alsbald eintretender Undurchsichtigkeit jede Be-

obachtung ausschließen, mußten die meisten Lösungen in obiger Weise hergestellt werden.

Der Gehalt der Leimlösungen ist für bei 100° getrocknete Substanz angegeben. Das spezifische Gewicht wurde mittelst Pycnometers bei der Beobachtungstemperatur, falls diese variabel, bei 15° bestimmt.

Im letzteren Falle erfolgte die Berechnung der spezifischen Drehung für alle Temperaturen unter Zugrundelegung des für 15° ermittelten spezifischen Gewichtes, unter Vernachlässigung des dadurch bedingten kleinen Fehlers.

Um alle Beobachtungen untereinander vergleichen zu können, wurden alle Untersuchungen mit dem gleichen Material (Leim V) ausgeführt. Alle Messungen sind mit einem modernen Polarisationsapparat von Schmidt und Hänsch (Berlin) bei Natriumlicht und unter Verwendung eines Kaliumbichromatfilters ausgeführt.

Fast alle Drehungswerte sind als Mittel aus 6 Einzelablesungen angegeben.

Die meisten Beobachtungen sind mit einem Rohr von folgender Einrichtung ausgeführt.

Um ein innen auf galvanischem Wege vergoldetes Metallrohr vom für Polarisationsröhren üblichen Durchmesser und 200 mm Länge ist nach Art des Liebigschen Kühlers ein Metallmantel gelegt mit Zu- und Abflußrohr für das Wasser.

In der Mitte ist senkrecht zur Längsachse ein Rohr eingelassen, welches durch den Kühler hindurch bis zum inneren, zur Aufnahme der Flüssigkeit bestimmten Rohre reicht, sodaß das Thermometer dauernd mit der Untersuchungsflüssigkeit in Berührung bleiben kann.

Indem man das Thermometer mit einem einfach durchbohrten Kautschukstopfen auf die lotrechte Röhre aufpaßt, erreicht man den im Interesse der Haltbarkeit der Lösungen erwünschten hermetischen Verschluß.

Da die Erwärmung oder Kühlung mit Wasser ständige Beobachtung verlangt, wurde nur mit Wasser gekühlt, das Erwärmen hingegen auf elektrischem Wege ausgeführt.

Zu diesem Zwecke ist über dem Mantel des Rohres eine isolierte Wickelung von Konstantanwiderstandsdraht angebracht, die in zwei Klemmschrauben ausläuft, welche mit der Starkstromleitung verbunden werden.

Durch Einschalten eines regulierbaren Vorschaltwiderstandes kann bei selbsttätiger Regulierung durch ein in die lotrechte Röhre eingesetztes Kontaktthermometer jede Temperatur konstant erhalten werden. Bedingung ist nur, daß diese Temperatur über der Zimmertemperatur liegt. Die Kontrolle erfolgt durch jedesmalige Ablesung der Temperatur.

Magnetische Polarisation konnte, wie Versuche mit optisch inaktiven Flüssigkeiten zeigten, nicht beobachtet werden, was bei der kurzen einmaligen Wickelung durchaus zu erwarten stand.

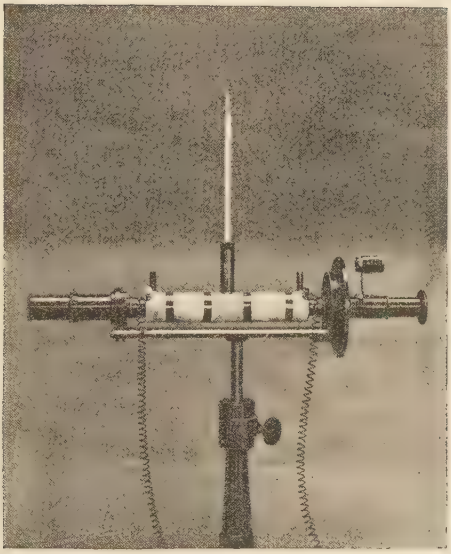
Nachstehende Abbildung veranschaulicht dieses, für den vorliegenden Zweck eigens im Institut hergestellte Beobachtungsrohr, der besseren Sichtbarkeit wegen auf einem kleinen Polarisationsapparat.

Der bisherige Stand unserer Kenntnisse ist kurz dahin zusammenzufassen, daß die spezifische Drehung mit der Temperatur variabel ist und daß anhaltend auf 100° erhitzter Leim (β-Leim) ein geringeres Drehungsvermögen besitzt als gewöhnlicher α-Leim.

Es stellte sich bei der Untersuchung sehr bald heraus, daß die Verhältnisse der optischen Aktivität von Leimlösungen ziemlich verwickelte sind.

Um das umfangreiche Material meiner Beobachtungen dem Leser in seinen Resultaten übersichtlich darzustellen, will ich die wesentlichen Punkte im einzelnen besprechen und dabei auf die im Anhang zusammengestellten Versuchsprotokolle als Belege hinweisen.

1. Die optische Aktivität einer Leimlösung ist (mit der unter Punkt 2 angeführten Ausnahme) bei konstanter Beobachtungstemperatur mit der Zeit veränderlich, in dem Sinne, daß eine in der Wärme frisch hergestellte



Figur 11.

Lösung, nachdem sie sich auf die Temperatur von 10—15° C abgekühlt hat, bei der betreffenden Temperatur nicht etwa sofort eine konstante Drehung aufweist, sondern eine (von den unten näher zu bezeichnenden Umständen abhängende) verschieden lange Zeit braucht, ehe mit dem Maximum der Drehung Konstanz erreicht ist.

Die Zeitwerte für den Eintritt des Drehungsmaximums variieren in den Grenzen von 12—120^h (vgl. Spalte 5 nachfolgender Zusammenstellung), die Zunahme der Ablenkung kann etwas mehr betragen als die zu Beginn beobachtete, sodaß die konstante maximale Drehung das Doppelte der anfänglichen überschreitet. Das $2^1/_2$-fache der ursprünglichen Ablenkung erreichte die maximale Drehung in keinem Falle, wie aus Spalte 6 und 7 nachfolgender Zusammenstellung ersichtlich ist.

1. Protokoll-Nr.	2. Konzentration in %	3. Vorheriges Erwärmen Dauer	3. Vorheriges Erwärmen Höhe	4. Beobachtungstemperatur	5. Nach wieviel Stunden ist die konstante maximale Drehung erreicht?	6. Anfangswert a und Maximalwert b	7. Zunahme der Drehung (b—a)	8. Quotient $\frac{b}{a}$
						a b		
1a	0,57	9^h 30′	80°	15°	69^h	153—248	95	1,62
b	0,29				41^h	136—234	98	1,72
2a	0,55	7^h 30′	80°	15°	44^h	139—259	120	1,86
b	0,27				65^h 30′	148—257	109	1,74
3a	0,53	7^h 30′	80°	15°	41^h 30′	124—256	132	2,07
b	0,28				41^h 30′	111—239	128	2,15
4a	0,47	7^h 30′	80°	15°	47^h 30′	122—251	129	2,06
b	0,24				47^h 30′	102—217	115	2,13
5	0,40	5′	60°	15°	12^h	202—303	101	1,50
6	0,42	8^h 20′	80°	15°	94^h 45′	105—246	141	2,34
7a	0,45	7^h 30′	80°	20°	71^h 30′	144—229	85	1,59
b	0,22				89^h 30′	123—202	79	1,64
8a	0,48	7^h 30′	80°	20°	74^h	144—210	66	1,46
b	0,25				71^h 30′	128—196	68	1,53
9	0,76	7^h 30′	80°	20°	66^h	141—243	102	1,72
10a	0,47	7^h 30′	80°	25°	113^h 30′	112—162	50	1,45
b	0,23				119^h 30′	102—150	48	1,47

1. Protokoll-Nr.	2. Konzentration in %	3. Vorheriges Erwärmen Dauer	Höhe	4. Beobachtungstemperatur	5. Nach wieviel Stunden ist die konstante maximale Drehung erreicht?	6. Anfangswert a und Maximalwert b	7. Zunahme der Drehung (b—a)	8. Quotient $\frac{b}{a}$
						a b		
11a	0,48	$7^h\,30'$	80^0	25^0	$113^h\,30'$	131—158	27	1,21
b	0,24				$65^h\,30'$	121—142	21	1,17
12	0,90	$7^h\,30'$	80^0	25^0	90^h	157—191	34	1,22
13a	0,43	$7^h\,30'$	80^0	25^0	$113^h\,30'$	130—173	43	1,33
b	0,45	$5'$	80^0	25^0	$65^h\,30'$	140—202	62	1,44

Die Zeitwerte für den Eintritt der maximalen Ablenkung sind einerseits um so kleiner, je niedriger die Beobachtungstemperatur ist, andererseits um so größer, je länger und höher die Lösung vor der Beobachtung erwärmt wurde.

Zu der ersten Beziehung wolle man die vorstehende Tabelle vergleichen. In ihr sind die Versuchsprotokolle nach steigender Beobachtungstemperatur geordnet. Berechnet man aus allen für eine Temperatur angeführten Zeitwerten das Mittel, so ergibt sich, daß bei den Beobachtungstemperaturen 15^0, 20^0 und 25^0 der Zeitwert $50^h\,30'$, $74^h\,30'$ und $97^h\,30'$ beträgt. Es stehen also die Beobachtungstemperaturen im Verhältnis von 3 : 4 : 5, die Zeitwerte annähernd im Verhältnis von 2 : 3 : 4.

Die zweite der obigen Beziehungen sei durch einige Beispiele erläutert.

Eine $8^h\,20'$ auf 80^0 erwärmte Leimlösung (Protokoll 6) erreichte die maximale Ablenkung nach $94^h\,45'$, eine $5'$ auf 60^0 erwärmte Lösung hingegen schon nach 12^h (Protokoll 5).

Von zwei anderen Lösungen wurde die eine $7^h\,30'$, die andere nur $5'$ auf 80^0 erwärmt. Die zugehörigen Zeitwerte sind $113^h\,30'$ und $65^h\,30'$. (Protokoll 13a und b.)

2. Wird die Untersuchung bei der konstanten Temperatur von 30^0 vorgenommen, so erhält man schon von Anfang an annähernd konstante Ablenkungen.

Man wolle hierzu die Protokolle 14 bis 17 sowie die Figuren 13 und 17 vergleichen.

3. Die Höhe des erreichbaren Maximums der Linksdrehung, bei welchem unter den sub 1 und 2 angeführten Bedingungen Konstanz eintritt, ist abhängig:

a) von der Länge der Zeit, während welcher die untersuchte Leimlösung vor der Beobachtung erhitzt wurde und von der Höhe der dabei angewandten Temperatur.

b) von der Beobachtungstemperatur.

c) von der Konzentration der Leimlösungen.

d) von unbekannten Eigenschaften des Leims.

ad a): Eine 5′ auf 60° erwärmte Leimlösung (Protokoll 5) erreichte eine maximale Ablenkung von 303°, eine 8^h 20′ auf 80° erwärmte Lösung dagegen eine maximale Drehung von nur 246° (Protokoll 6).

Ferner betrug das Drehungsmaximum einer nur 5′ auf 80° erwärmten Leimlösung 202°, das einer 7^h 30′ auf 80° erwärmten Lösung aber nur 173°. (Protokoll 13a und b.)

ad b): Je niedriger die Beobachtungstemperatur ist, um so höhere Werte erreicht das Maximum. Man wolle dazu die Fig. 12 und 13 vergleichen.

Die Bedeutung der Fig. 13 ist ohne weiteres zu erkennen, während zu Fig. 12 zu bemerken ist, daß sie auf Grund nebenstehender Tabelle, in welche die absolut höchste Drehung jeder Versuchsreihe für die einzelnen Beobachtungstemperaturen eingetragen ist, angefertigt wurde.

Zur Vergleichung mit den zugehörigen Protokollen ist in dieser Tabelle jedem Wert die Protokollnummer in Parenthese vorangesetzt.

ad c): Von der Konzentration der Leimlösungen hängt das Drehungsmaximum insofern ab, als konzentriertere Lösungen fast ausnahmslos ein höheres Maximum erreichen als weniger konzentrierte.

5°	10°	15°	20°	25°	30°
(22) 299	(22) 278	(1) 248	(7) 229	(13) 173	(14) 131
(21) 284	(21) 274	(1) 234	(7) 202	(13) 202	(14) 135
		(2) 259	(8) 210	(10) 162	(15) 127
		(2) 257	(8) 196	(10) 150	(16) 143
		(3) 256	(9) 243	(11) 158	(17) 146
		(3) 239		(11) 142	
		(4) 251		(12) 191	
		(4) 217			
		(5) 303			
		(6) 246			
292°	276°	251°	216°	168°	136°

35°	40°	55°	65°	75°
(18) 100	(18) 97	(18) 106	(18) 102	(18) 100
(19) 133	(19) 128	(19) 125	(19) 127	(20) 131
(20) 145	(20) 128	(20) 123	(20) 130	
126°	118°	118°	120°	116°

Die Versuche konnten in diesem Punkte wegen der Grenzen der Durchsichtigkeit (vgl. oben) nicht in der gewünschten Ausdehnung variiert werden.

Wurden jedoch zwei an sich wenig konzentrierte Leimlösungen nebeneinander beobachtet, von denen die eine annähernd die halbe Konzentration der anderen besaß, so zeigte die weniger konzentrierte Lösung ein niedrigeres Maximum. (Die einzige Ausnahme machen die Lösungen von Protokoll 14.)

Bei 20°, 25° und 30° als Beobachtungstemperatur konnten einige Lösungen von höherer Konzentration für sich untersucht werden, die Ergebnisse bestätigten den besagten Einfluß der Konzentration.

Man vergleiche zu Vorstehendem die Fig. 13, 14, 15 und 16 sowie folgende Zahlenwerte:

Beobachtungstemperatur 15°	Konzentration:	Maximum:
Protokoll 1 (a und b)	0,57%	248°
	0,29 „	234°
Protokoll 2 (a und b)	0,55 „	259°
	0,27 „	257°
Protokoll 3 (a und b)	0,53 „	256°
	0,28 „	239°
Protokoll 4 (a und b)	0,47 „	251°
	0,24 „	217°

Beobachtungstemperatur 20°	Konzentration:	Maximum:
Protokoll 7 (a und b)	0,45%	229°
	0,22 „	202°
Protokoll 8 (a und b)	0,48 „	210°
	0,25 „	196°
Protokoll 9	0,76 „	243°

Beobachtungstemperatur 25°	Konzentration:	Maximum:
Protokoll 10 (a und b)	0,47%	162°
	0,23 „	150°
Protokoll 11 (a und b)	0,48 „	158°
	0,24 „	142°
Protokoll 12	0,90 „	191°

Beobachtungstemperatur 30°	Konzentration:	Maximum:
Protokoll 15	0,48%	127°
Protokoll 16	0,79 „	143°
Protokoll 17	1,49 „	146°

ad d): Unbekannte Eigenschaften des Leims beeinflussen das Drehungsmaximum insofern, als verschiedene Präparate gereinigten Leims, ja selbst aus einem und

demselben Präparate hergestellte Lösungen niemals innerhalb der Fehlergrenze identische Drehungsmaxima aufweisen.

Z. B. erreichten zwei unter analogen Bedingungen (nur die Konzentrationen differieren um 0,01 %) beobachtete Lösungen (Protokoll 2b und 3b) das Drehungsmaximum bei 257° resp. 239°, sodaß sich eine Differenz von 18° ergibt, über welche die Versuchsbedingungen keine Erklärung zulassen.

4. Das erreichbare Minimum der Linksdrehung ist abhängig von der Beobachtungstemperatur und stellt sich annähernd schon bei 30—35° C ein: höhere Temperaturen (bis 80°) bewirken keine wesentliche Abnahme der Drehung mehr.

Z. B. betrug in einem Falle (Protokoll 18) die Ablenkung sowohl bei 35° als auch bei 75° C 99,9°, in einem anderen Falle (Protokoll 19) ist die Drehung bei 35° C nur um 5° höher als bei 80° C. (133,3° und 128,3°.)

Des weiteren verminderte sich die Drehung einer Leimlösung (Protokoll 20) beim Erwärmen von 18° auf 35° C um 107°, während eine weitere Steigerung der Temperatur um 40° C die Ablenkung nur noch um 13° herabsetzte.

5. Die Änderungen der Ablenkung bei steigender oder fallender Temperatur sind umkehrbar, vorausgesetzt, daß keine länger dauernde Erhitzung auf höhere Temperaturen dabei stattfindet.

6. Verhalten des β-Leims.

Bekanntlich bezeichnet man Leim, der durch anhaltendes Erhitzen das Gelatinierungsvermögen eingebüßt hat, nach Traubes[1]) Vorgang als β-Leim.

Zur Untersuchung des optischen Verhaltens dieses β-Leims habe ich mir verschiedene derartige Präparate in

---

[1]) Traube, Gesammelte Abhandlungen, Berlin 1899, 221.

der Weise hergestellt, daß ich die Lösungen in zugeschmolzenen Bombenrohren längere Zeit im siedenden Wasser erhitzte.

Bezüglich des Drehungsvermögens dieser β-Leimlösungen ist folgendes zu bemerken:

a) Allgemein läßt sich aussagen, daß die Linksdrehung des β-Leims geringer ist als die des α-Leims. Die maximale Ablenkung der untersuchten β-Leimlösungen war in allen Fällen geringer als 200°.

b) Im Gegensatz zum α-Leim ist die Ablenkung des β-Leims mit der Zeit nicht oder fast nicht veränderlich, vielmehr von Anfang an annähernd konstant. (Protokoll 26 bis 29.)

c) Die Höhe des erreichbaren Drehungsmaximums ist erstens abhängig von der Dauer des vorherigen Erhitzens auf 100° und zweitens von der Beobachtungstemperatur, hingegen nicht von der Konzentration.

Zu der ersten Beziehung wolle man die Protokolle 26, 27 und 28 vergleichen, die Lösungen wurden 20^h, 64^h und 228^h auf 100° erhitzt und erreichten das Drehungsmaximum bei 164°, 143° und 137°.

Je länger vor der Beobachtung erhitzt wurde, um so niedriger ist also das Ablenkungsmaximum.

Zu der zweiten Beziehung sei bemerkt, daß die maximale Ablenkung einer β-Leimlösung, die bei **20°** C konstant beobachtet wurde (Protokoll 29), nur 128° betrug, also geringer ist als die der drei obengenannten Lösungen, die bei der Temperatur von **15°** zur Beobachtung gelangten.

d) Das erreichbare Minimum der Linksdrehung des β-Leims ist abhängig von der Beobachtungstemperatur, stellt sich jedoch nicht, wie beim α-Leim, schon bei 30—35° C, sondern erst allmählich beim Erhitzen auf höhere Temperaturen ein. (Protokoll 29.)

Protokoll 1 (a und b).[1])

$c_a = 0{,}57\,\%$ und $c_b = 0{,}29\,\%$.

Spez. Gewicht 1,0008 und 1,0004.

Vorheriges Erwärmen: $9^h\ 30'$ auf 80^0.

Beginn der Polarisation: 30′ nach Beendigung des Erwärmens.

Beobachtungstemperatur: 15^0 konstant.

Datum	Zeit	Temperatur	Spezifische Drehung: c_a	Spezifische Drehung: c_b
8. 3. 09	6^h p. m.	18^0, 20^0	$-153{,}4^0$	$-136{,}2^0$
	$6^h\ 30'$ p. m.	15^0	$-179{,}7^0$	$-167{,}2^0$
	7^h p. m.	15^0	$-199{,}0^0$	$-168{,}9^0$
9. 3. 09	$12^h\ 15'$ a. m.	15^0	$-232{,}3^0$	$-198{,}2^0$
	$9^h\ 30'$ a. m.	15^0	$-235{,}8^0$	$-229{,}2^0$
	3^h p. m.	15^0	$-237{,}5^0$	$-229{,}2^0$
	$6^h\ 30'$ p. m.	15^0	$-239{,}3^0$	$-224{,}0^0$
10. 3. 09	11^h a. m.	15^0	— —	**$-230{,}9^0$**
11. 3. 09	$9^h\ 30'$ a. m.	15^0	— —	$-234{,}4^0$
	3^h p. m.	15^0	**$-247{,}2^0$**	$-232{,}7^0$
	$6^h\ 30'$ p. m.	15^0	$-248{,}1^0$	$-232{,}7^0$
12. 3. 09	$9^h\ 30'$ a. m.	15^0	$-246{,}3^0$	$-232{,}7^0$
	12^h m.	15^0	$-248{,}1^0$	$-232{,}7^0$

Protokoll 2 (a und b).

$c_a = 0{,}55\,\%$ und $c_b = 0{,}27\,\%$.

Spezifisches Gewicht: 1,0008 und 1,0004.

Vorheriges Erwärmen: $7^h\ 30'$ auf 80^0.

Beginn der Polarisation: 30′ nach Beendigung des Erwärmens.

Beobachtungstemperatur: 15^0 konstant.

Datum	Zeit	Temperatur	Spezifische Drehung: c_a	Spezifische Drehung: c_b
12. 3. 09	4^h p. m.	25^0, 25^0	$-139{,}0^0$	$-148{,}1^0$
	5^h p. m.	15^0	$-198{,}0^0$	$-207{,}3^0$
	6^h p. m.	15^0	$-213{,}5^0$	$-222{,}1^0$
	$11^h\ 45'$ p. m.	15^0	$-239{,}8^0$	$-227{,}7^0$

[1]) Von den fettgedruckten Werten ab wurde die Drehung als konstant betrachtet.

Datum	Zeit	Temperatur	Spezifische Drehung c_a	Spezifische Drehung c_b
13. 3. 09	9h a. m.	15°	—240,7°	—229,5°
	3h 30′ p. m.	15°	—248,9°	—231,4°
	6h 30′ p. m.	15°	—250,7°	—238,8°
14. 3. 09	12h m.	15°	**—255,3°**	—244,3°
15. 3. 09	9h 30′ a. m.	15°	—258,9°	**—257,3°**
	3h 30′ p. m.	15°	—258,9°	—255,5°

Protokoll 3 (a und b).

$c_a = 0{,}53\,\%$ und $c_b = 0{,}28\,\%$.
Spezifisches Gewicht: 1,0008 und 1,0004.
Vorheriges Erwärmen: 7h 30′ auf 80°.
Beginn der Polarisation: 30′ nach Beendigung des Erwärmens.
Beobachtungstemperatur: 15° konstant.

Datum	Zeit	Temperatur	Spezifische Drehung c_a	Spezifische Drehung c_b
17. 3. 09	4h p. m.	19°, 21°	—123,5°	—110,7°
	5h p. m.	15°	—203,6°	—139,0°
	6h p. m.	15°	—216,8°	—185,6°
	11h p. m.	15°	—236,6°	—212,4°
18. 3. 09	9h 30′ a. m.	15°	—242,3°	—224,9°
	3h 30′ p. m.	15°	—250,7°	—228,5°
	6h p. m.	15°	—250,7°	—224,9°
19. 3. 09	9h 30′ a. m.	15°	**—252,6°**	**—237,4°**
	3h 30′ p. m.	15°	—252,6°	—239,2°
	6h p. m.	15°	—255,5°	—239,2°
20. 3. 09	9h 30′ a. m.	15°	—253,6°	—237,4°

Protokoll 4 (a und b).

$c_a = 0{,}47\,\%$ und $c_b = 0{,}24\,\%$.
Spezifisches Gewicht: 1,0008 und 1,0004.
Vorheriges Erwärmen: 7h 30′ auf 80°.

Beginn der Polarisation: 30′ nach Beendigung des Erwärmens.
Beobachtungstemperatur: 15° konstant.

Datum	Zeit	Temperatur	Spezifische Drehung c_a	Spezifische Drehung c_b
23. 3. 09	4h p. m.	21°, 19°	— 122,2°	— 102,0°
	5h p. m.	15°	— 196,7°	— 145,8°
	6h p. m.	15°	— 198,8°	— 164,5°
	12h p. m.	15°	— 216,9°	— 177,0°
24. 3. 09	9h 30′ a. m.	15°	— 242,4°	— 210,3°
	3h 30′ p. m,	15°	— 240,2°	— 212,4°
	6h p. m.	15°	— 242,4°	— 212,4°
25. 3. 09	9h 30′ a. m.	15°	— 245,6°	— 212,4°
	3h 30′ p. m.	15°	**— 246,6°**	**— 214,5°**
	6h p. m.	15°	— 246,6°	— 212,4°
26. 3. 09	9h 30′ a. m.	15°	— 250,9°	— 214,5°
	12h p. m.	15°	— 248,7°	— 216,6°

Protokoll 5.

c = 0,40 %.
Spezifisches Gewicht: 1,002.
Vorheriges Erwärmen: 5′ auf 60°.
Beginn der Polarisation: 55′ nach Beendigung des Erwärmens.
Beobachtungstemperatur: 15° konstant.

Datum	Zeit	Spezifische Drehung
15. 12. 08	10h 15′ a. m.	— 202,1°
	11h 15′ a. m.	— 249,5°
	12h 15′ p. m.	— 254,5°
	3h 30′ p. m.	— 273,2°
	5h p. m.	— 272,0°
	6h 30′ p. m.	— 280,7°
	10h p. m.	**— 289,4°**
16. 12. 08	9h 30′ a. m.	— 287,0°
	11h a. m.	— 287,0°
	3h p. m.	— 290,7°
	5h p. m.	— 293,2°
	6h 15′ p. m.	— 289,4°

Datum	Zeit	Spezifische Drehung
16. 12. 08	9h 30' p. m.	— 295,7°
17. 12. 08	9h 15' a. m.	— 301,9°
	12h m.	— 295,7°
	3h 30' p. m.	— 300,7°
	6h p. m.	— 295.7°
	8h 30' p. m.	— 299,4°
	11h 30' p. m.	— 299,4°
18. 12. 08	9h 30' a. m.	— 300,7°
	12h 30' p. m.	— 303,1°
	5h p. m.	— 296,9°
	10h p. m.	— 296,9°
19. 12. 08	9h 15' a. m.	— 300,7°
	1h p. m.	— 299,4°
	3h 30' p. m.	— 293,2°
	5h 45' p. m.	— 290,7°
20. 12. 08	10h a. m.	— 293,2°
	11h 45' a. m.	— 293,2°
	10h p. m.	— 291,9°
21. 12. 08	9h 15' a. m.	— 298,2°
	12h 30' p. m.	— 294,4°
	4h 45' p. m.	— 293,2°
	12h p. m.	— 291,9°
22. 12. 08	8h a. m.	— 290,7°
	9h a. m.	— 293,2°
	1h p. m.	— 291,9°
	3h 30' p. m.	— 291,9°
	6h 30' p. m.	— 293,2°
23. 12. 08	9h 30' a. m.	— 290,7°
	11h a. m.	— 290,7°
	3h 15' p. m.	— 290,7°
	6h p. m.	— 291,9°
	10h p. m.	— 289,4°
24. 12. 08	9h 30' a. m.	— 291,9°
	12h m.	— 291,9°
	9h p. m.	— 291,9°

Datum	Zeit	Spezifische Drehung
25. 12. 08	9h a. m.	— 291,9°
	10h 30′ p. m.	— 289,4°
26. 12. 08	10h a. m.	— 290,7°
	11h p. m.	— 288,2°
27. 12. 08	9h a. m.	— 288,2°
	12h m.	— 290,7°
28. 12. 08	9h a. m.	— 290,7°
	12h 45′ p. m.	— 290,7°
	5h 30′ p. m.	— 288,2°
29. 12. 08	10h 30′ a. m.	— 290,7°
	1h p. m.	— 289,4°
	5h p. m.	— 290,7°
30. 12. 08	9h a. m.	— 290,7°
	12h 30′ p. m.	— 291,9°
	6h 45′ p. m.	— 289,4°
31. 12. 08	10h a. m.	— 290,7°

Protokoll 6.

c = 0,42 %.
Spezifisches Gewicht: 1,0011.
Vorheriges Erwärmen: 8h 20′ auf 80°.
Beginn der Polarisation: 25′ nach Beendigung des Erwärmens.
Beobachtungstemperatur: 15° konstant.

Datum	Zeit	Temperatur	Spezifische Drehung
25. 2. 09	4h 45′ p. m.	22°	— 104,6°
	5h 45′ p. m.	15°	— 147,4°
	6h 30′ p. m.	15°	— 166,4°
	12h p. m.	15°	— 193,8°
26. 2. 09	9h 30′ a. m.	15°	— 211,6°
	12h m.	15°	— 215,2°
	3h 30′ p. m.	15°	— 211,6°
	11h p. m.	15°	— 219,9°
27. 2. 09	9h a. m.	15°	— 219,9°
	3h 30′ p. m.	15°	— 223,5°
	5h 30′ p. m.	15°	— 224,7°

Datum	Zeit	Temperatur	Spezifische Drehung
28. 2. 09	10 h a. m.	15 °	—233,0 °
	9 h p. m.	15 °	—237,7 °
1. 3. 09	9 h 30′ a. m.	15 °	—240,1 °
	3 h 30′ p. m.	15 °	**—246,1** °
	6 h 30′ p. m.	15 °	—244,9 °
2. 3. 09	9 h 30′ a. m.	15 °	—242,5 °
	3 h 30′ p. m.	15 °	—243,7 °
	6 h p. m.	15 °	—242,5 °
3. 3. 09	9 h 30′ a. m.	15 °	—244,9 °
	3 h 15′ p. m.	15 °	—246,1 °

Protokoll 7 (a und b).

$c_a = 0{,}45\ ^0/_0$ und $c_b = 0{,}22\ ^0/_0$.
Spezifisches Gewicht: 1,0009 und 1,0006.
Vorheriges Erwärmen: 7 h 30′ auf 80 °.
Beginn der Polarisation: 30′ nach Beendigung des Erwärmens.
Beobachtungstemperatur: 20 ° konstant.

Datum	Zeit	Spezifische Drehung c_a	Spezifische Drehung c_b
26. 3. 09	4 h p. m.	—144,3 °	—122,7 °
	5 h p. m.	—174,3 °	—138,6 °
	6 h p. m.	—175,4 °	—145,4 °
	10 h 30′ p. m.	—174,3 °	—159,0 °
27. 3. 09	9 h 30′ a. m.	—192,1 °	—168,1 °
	3 h 30′ p. m.	—196,5 °	—172,6 °
	6 h p. m.	—197,6 °	—184,0 °
28. 3. 09	10 h a. m.	—203,2 °	—188,5 °
29. 3. 09	9 h 30′ a. m.	—214,3 °	—193,1 °
	3 h 30′ p. m.	**—228,7** °	—195,3 °
	6 h p. m.	—226,5 °	—195,3 °
30. 3. 09	9 h 30′ a. m.	—227,6 °	**—202,2** °
	3 h 30′ p. m.	—226,5 °	—195,3 °
	6 h p. m.	—228,7 °	—197,6 °
31. 3. 09	9 h 30′ a. m.	—226,5 °	—197,6 °
	12 h m.	— 225,4 °	—202,2 °

Protokoll 8 (a und b).

$c_a = 0{,}48\,\%$ und $c_b = 0{,}25\,\%$.
Spezifisches Gewicht: 1,001 und 1,0006.
Vorheriges Erwärmen: $7^h\ 30'$ auf 80°.
Beginn der Polarisation: 30′ nach Beendigung des Erwärmens.
Beobachtungstemperatur; 20° konstant.

Datum	Zeit	Temperatur	Spezifische Drehung c_a	Spezifische Drehung c_b
31. 3. 09	4^h p. m.	23°, 22°	$-143{,}6^\circ$	$-127{,}9^\circ$
	5^h p. m.	20°	$-160{,}3^\circ$	$-141{,}9^\circ$
	6^h p. m.	20°	$-162{,}3^\circ$	$-149{,}9^\circ$
	10^h p. m.	20°	$-182{,}1^\circ$	$-171{,}9^\circ$
1. 4. 09	$9^h\,30'$ a. m.	20°	$-192{,}5^\circ$	$-175{,}9^\circ$
	$3^h\,30'$ p. m.	20°	$-192{,}5^\circ$	$-169{,}9^\circ$
	6^h p. m.	20°	$-191{,}5^\circ$	$-171{,}9^\circ$
2. 4. 09	$9^h\,30'$ a. m.	20°	$-198{,}8^\circ$	$-179{,}9^\circ$
	$3^h\,30'$ p. m.	20°	$-198{,}8^\circ$	$-187{,}9^\circ$
	6^h p. m.	20°	$-200{,}8^\circ$	$-183{,}9^\circ$
3. 4. 09	$9^h\,30'$ a. m.	20°	$-202{,}9^\circ$	$-187{,}9^\circ$
	$3^h\,30'$ p. m.	20°	$-198{,}8^\circ$	$\mathbf{-195{,}9^\circ}$
	6^h p. m.	20°	$\mathbf{-206{,}0^\circ}$	$-189{,}9^\circ$
4. 4. 09	$9^h\,30'$ a. m.	20°	$-210{,}2^\circ$	$-193{,}9^\circ$
	$3^h\,30'$ p. m.	20°	$-209{,}2^\circ$	$-191{,}9^\circ$
5. 4. 09	$9^h\,30'$ a. m.	20°	$-207{,}1^\circ$	$-193{,}9^\circ$

Protokoll 9.

$c = 0{,}76\,\%$.
Spezifisches Gewicht: 1,0022.
Vorheriges Erwärmen: $7^h\,30'$ auf 80°.
Beginn der Polarisation: 30′ nach Beendigung des Erwärmens.
Beobachtungstemperatur: 20° konstant.

Datum	Zeit	Spezifische Drehung
13. 5. 09	4^h p. m.	$-141{,}1^\circ$
	5^h p. m.	$-174{,}6^\circ$
	6^h p. m.	$-190{,}4^\circ$
	12^h p. m.	$-208{,}8^\circ$

Datum	Zeit	Spezifische Drehung
14. 5. 09	$9^h\,30'$ a. m.	—217,9°
	$3^h\,30'$ p. m.	—222,5°
	6^h p. m.	—221,2°
15. 5. 09	$9^h\,30'$ a. m.	—229,1°
	$3^h\,30'$ p. m.	—230,4°
	6^h p. m.	—235,0°
16. 5. 09	10^h a. m.	**—240,9°**
17. 5. 09	$9^h\,30'$ a. m.	—242,2°
	$3^h\,30'$ p. m.	—240,3°
	6^h p. m.	—242,9°
18. 5. 09	$9^h\,30'$ a. m.	—242.2°
	$3^h\,30'$ p. m.	—239,6°
	6^h p. m.	—241.6°
19. 5. 09	$9^h\,30'$ a. m.	—242,9°

Protokoll 10 (a und b).

$c_a = 0{,}47\,\%$ und $c_b = 0{,}23\,\%$.
Spezifisches Gewicht: 1,0013 und 1,0011.
Vorheriges Erwärmen: $7^h\,30'$ auf 80°.
Beginn der Polarisation: 30′ nach Beendigung des Erwärmens.
Beobachtungstemperatur: 25° konstant.

Datum	Zeit	Spezifische Drehung c_a	Spezifische Drehung c_b
14. 4. 09	4^h p. m.	—111,6°	—102,1°
	5^h p. m.	—122,2°	—110,8°
	6^h p. m.	—128,6°	—119,4°
	11^h p. m.	—134,9°	—128,1°
15. 4. 09	$9^h\,30'$ a. m.	—145,6°	—139,0°
	$3^h\,30'$ p. m.	—146,6°	—149,8°
	6^h p. m.	—145,6°	—147,7°
16. 4. 09	$9^h\,30'$ a. m.	—148,7°	—145,5°
	$3^h\,30'$ p. m.	—149,8°	—147,7°
	6^h p. m.	—151,9°	—149,8°
17. 4. 09	$9^h\,30'$ a. m.	—151,9°	—143,3°
	$3^h\,30'$ p. m.	—151,9°	—145,5°

Datum	Zeit	Spezifische Drehung c_a	Spezifische Drehung c_b
17. 4. 09	6h p. m.	—153,0°	—143,3°
18. 4. 09	9h 30′ a. m.	—155.1°	—145,5°
19. 4. 09	9h 30′ a. m.	**—158,3°**	—147,7°
	3h 30′ p. m.	—156,2°	**—149,8°**
	6h p. m.	—158,3°	—149.8°
20. 4. 09	9h 30′ a. m.	—159,4°	—143.3°
	3h 30′ p. m.	—160,4°	—145,5°
	6h p. m.	—160,4°	—149,8°
21. 4. 09	9h 30′ a. m.	—161,5°	—147,7°
	3h 30′ p. m.	—160,4°	—145.5°
	6h p. m.	—161,5°	—147,7°
22. 4. 09	9h 30′ a. m.	—161.5°	—149,8°

Protokoll 11 (a und b).

$c_a = 0{,}48\%$ und $c_b = 0{,}24\%$.
Spezifisches Gewicht: 1,0013 und 1,0011.
Vorheriges Erwärmen: 7h30′ auf 80°.
Beginn der Polarisation: 30′ nach Beendigung des Erwärmens.
Beobachtungstemperatur: 25° konstant.

Datum	Zeit	Spezifische Drehung c_a	Spezifische Drehung c_b
22. 4. 09	4h p. m.	—131,1°	—120,7°
	5h p. m.	—134,2°	—124,9°
	6h p. m.	—137,3°	—127,0°
	11h p. m.	—142,5°	—129,0°
23. 4. 09	9h 30′ a. m.	—142,5°	—127,0°
	3h 30′ p. m.	—143,6°	—131,1°
	6h p. m.	—145,7°	—131,1°
24. 4. 09	9h 30′ a. m.	—147,7°	—133,2°
	3h 30′ p. m.	—149,8°	—135,3°
	6h p. m.	—148,8°	—135,3°
25. 4. 09	9h 30′ a. m.	—151,9°	**—139,4°**
26. 4. 09	9h 30′ a. m.	—152,9°	—137,4°
	3h 30′ p. m.	—154,0°	—139,4°

Datum	Zeit	Spezifische Drehung c_a	Spezifische Drehung c_b
26. 4. 09	6h p. m.	—154,0°	—139,4°
27. 4. 09	9h 30′ a. m.	**—155,0°**	—137,4°
	3h 30′ p. m.	—155,0°	—139,4°
	6h p. m.	—156,1°	—139,4°
28. 4. 09	9h 30′ a. m.	—158,1°	—141,5°
	3h 30′ p. m.	—155,0°	—141,5°
	6h p. m.	—156,1°	—139,4°
29. 4. 09	9h 30′ a. m.	—156,1°	—141,5°
	3h 30′ p. m.	—158,1°	—137,4°
	6h p. m.	—157,1°	—139,4°
30. 4. 09	9h 30′ a. m.	—157,1°	—137,4°

Protokoll 12.

c = 0,90 %.
Spezifisches Gewicht: 1,0025.
Vorheriges Erwärmen: 7h 30′ auf 80°.
Beginn der Polarisation: 30′ nach Beendigung des Erwärmens.
Beobachtungstemperatur: 25° konstant.

Datum	Zeit	Spezifische Drehung
19. 5. 09	4h p. m.	—156,8°
	5h p. m.	—162,9°
	6h p. m.	—181,8°
	10h p. m.	—178,5°
20. 5. 09	—	—
21. 5. 09	9h 30′ a. m.	—184,0°
	3h 30′ p. m.	—182,3°
	6h p. m.	—182,9°
22. 5. 09	9h 30′ a. m.	—184,0°
	3h 30′ p. m.	—182,9°
	6h p. m.	—185,1°
23. 5. 09	10h a. m.	**—188,4°**
24. 5. 09	9h 30′ a. m.	—190,1°
	3h 30′ p. m.	—190,1°
	6h p. m.	—190,6°
25. 5. 09	9h 30′ a. m.	—190,6°

Protokoll 13 (a und b).

$c_a = 0{,}43\,\%$ und $c_b = 0{,}45\,\%$.
Spezifisches Gewicht: 1,0013 und 1,0013.
Vorheriges Erwämen: a) $7^h\ 30'$ auf 80^0 und b) $5'$ auf 80^0.
Beginn der Polarisation: 30' nach Beendigung des Erwärmens.
Beobachtungstemperatur: 25^0 konstant.

Datum	Zeit	Spezifische Drehung a	Spezifische Drehung b
9. 6. 09	4^h p. m.	—130,1°	—139,8°
	5^h p. m.	—145,2°	—147,6°
	6^h p. m.	—145,2°	—146,5°
	12^h p. m.	—154,5°	—165,3°
10. 6. 09	$9^h\ 30'$ a. m.	—161,4°	—178,7°
	$3^h\ 30'$ p. m.	—159,1°	—178,7°
	6^h p. m.	—161,4°	—177,6°
11. 6. 09	$9^h\ 30'$ a. m.	—159,1°	—184,2°
	$3^h\ 30'$ p. m.	—157,9°	—182,0°
	6^h p. m.	—160,3°	—177,6°
12. 6. 09	$9^h\ 30'$ a. m.	—169,5°	**—202,0°**
	$3^h\ 30'$ p. m.	—169,5°	—198,6°
	6^h p. m.	—167,2°	—199,7°
13. 6. 09	9^h a. m.	—167,2°	—200,9°
14. 6. 09	$9^h\ 30'$ a. m.	**—173,0°**	—199,7°
	$3^h\ 30'$ p. m.	—173,0°	—200,9°
	6^h p. m.	—169,5°	—197,5°
15. 6. 09	$9^h\ 30'$ a. m.	—170,7°	—202,0°
	$3^h\ 30'$ p. m.	—168,4°	—202,0°
	6^h p. m.	—171,9°	—198,6°

Protokoll 14 (a und b.

$c_a = 0{,}46\,\%$ und $c_b = 0{,}23\,\%$.
Spezifisches Gewicht: 1,0015 und 1,0012.
Vorheriges Erwärmen: $7^h\ 30'$ auf 80^0.

Beginn der Polarisation: 30′ nach Beendigung des Erwärmens.
Beobachtungstemperatur: 30° konstant.

Datum	Zeit	Spezifische Drehung c_a	Spezifische Drehung c_b
6. 5. 09	4h p. m.	—131,3°	—125,9°
	5h p. m.	—128,1°	—130,3°
	6h p. m.	—129,2°	—130,3°
	11h p. m.	—127,0°	—134,6°
7. 5. 09	9h 30′ a. m.	—129,2°	—130,3°
	3h 30′ p. m.	—130,2°	—130,3°
	6h p. m.	—129,2°	—130,3°
8. 5. 09	9h 30′ a. m.	—130,2°	—128,1°
	3h 30′ p. m.	—130,2°	—128,1°
	6h p. m.	—130,2°	—130,3°
9. 5. 09	12h 30′ p. m.	—129,2°	—130,3°
10. 5. 09	9h 30′ a. m.	—129,2°	—130,3°
	3h 30′ p. m.	—131,3°	—128,1°
	6h p. m.	—130,2°	—128,1°
11. 5. 09	9h 30′ a. m.	—131,3°	—130,3°
	3h 30′ p. m.	—125,9°	—134,6°
	6h p. m.	—125,9°	—132,5°
12. 5. 09	9h 30′ a. m.	—129,2°	—128,1°
	3h 30′ p. m.	—131,3°	—

Protokoll 15.

c = 0,48 %.
Spezifisches Gewicht: 1,0015.
Vorheriges Erwärmen: 7h 30′ auf 80°.
Beginn der Polarisation: 30′ nach Beendigung des Erwärmens.
Beobachtungstemperatur: 30° konstant.

Datum	Zeit	Spezifische Drehung
30. 4. 09	4h p. m.	—122,7°
	5h p. m.	—123,8°
	6h p. m.	—123,8°
	9h p. m.	—120,7°
1. 5. 09	9h 30′ a. m.	—124,8°

Datum	Zeit	Spezifische Drehung
	3h 30′ p. m.	—123,8°
	6h p. m.	—124,8°
2. 5. 09	9h a. m.	—123,8°
3. 5. 09	9h 30′ a. m.	—126,9°
	3h 30′ p. m.	—125,9°
	6h p. m.	—123,8°
4. 5. 09	9h 30′ a. m.	—124,8°
	3h 30′ p. m.	—126,9°
	6h p. m.	—126,9°
5. 5. 09	9h 30′ a. m.	—124,8°
	3h 30′ p. m.	—123,8°
	6h p. m.	—123,8°
6. 5. 09	9h 30′ a. m.	—124,8°

Protokoll 16.

c = 0,79 %.
Spezifisches Gewicht: 1,0023.
Vorheriges Erwärmen: 7h 30′ auf 80°.
Beginn der Polarisation: 30′ nach Beendigung des Erwärmens.
Beobachtungstemperatur: 30° konstant.

Datum	Zeit	Spezifische Drehung
24. 5. 09	4h p. m.	—138,3°
	5h p. m.	—142,1°
	6h p. m.	—138,9°
	11h p. m.	—142,7°
25. 5. 09	9h 30′ a. m.	—138,3°
	3h 30′ p. m.	—142,1°
	6h p. m.	—140,2°
26. 5. 09	9h 30′ a. m.	—138,9°
	3h 30′ p. m.	—138,9°
	6h p. m.	—138,3°
27. 5. 09	9h 30′ a. m.	—140,8°
	3h 30′ p. m.	—137,7°
	6h p. m.	—138,9°

Datum	Zeit	Spezifische Drehung
28. 5. 09	9h 30′ a. m.	—142,7°
	3h 30′ p. m.	—139,6°
	6h p. m.	—141,5°
29. 5. 09	9h 30′ a. m.	—138,3°

Protokoll 17.

c = 1,49 %.
Spezifisches Gewicht: 1,003.
Vorheriges Erwärmen: 7h 30′ auf 80°.
Beginn der Polarisation: 30′ nach Beendigung des Erwärmens.
Beobachtungstemperatur: 30° konstant.

Datum	Zeit	Spezifische Drehung
2. 6. 09	4h p. m.	—133,2°
	5h p. m.	—135,5°
	6h p. m.	—134,8°
	10h p. m.	**—146,2°**
3. 6. 09	9h 30′ a. m.	—142,5°
	3h 30′ p. m.	—144,9°
	6h p. m.	—145,5°
4. 6. 09	9h 30′ a. m.	—144,5°
	3h 30′ p. m.	—143,9°
	6h p. m.	—145,2°
5. 6. 09	9h 30′ a. m.	—145,2°
	3h 30′ p. m.	—143,5°
	6h p. m.	—144,2°
6. 6. 09	9h 30′ a. m.	—145,5°
7. 6. 09	9h 30′ a. m.	—144,5°
	3h 30′ p. m.	—143,2°
	6h p. m.	—144,2°

Protokoll 18.

c = 0,40 %.
Spezifisches Gewicht: 1,0015.

Vorheriges Erwärmen: 1^h auf 80°.
Beginn der Polarisation: 30′ nach Beendigung des Erwärmens.

Zeit	Temperatur	Spezifische Drehung
9^h 30′ a. m.	25°	—119,8°
10^h 15′ a. m.	30°	—111,1°
10^h 30′ a. m.	35°	— 99,9°
10^h 45′ a. m.	40°	— 97,4°
11^h a. m.	55°	—106,1°
11^h 30′ a. m.	65°	—102,3°
12^h m.	75°	— 99,9°

Protokoll 19.

c = 0,30 %.
Spezifisches Gewicht: 1,0004.
Vorheriges Erwärmen: 1^h auf 80°.
Beginn der Polarisation: 30′ nach Beendigung des Erwärmens.

Zeit	Temperatur	Spezifische Drehung
10^h a. m.	25°	—139,9°
10^h 55′ a. m.	18°	—194,9°
11^h 5′ a. m.	25°	—163,3°
11^h 15′ a. m.	35°	—133,3°
11^h 25′ a. m.	40°	—128,3°
11^h 40′ a. m.	55°	—125,0°
12^h m.	65°	—126,6°
12^h 35′ p. m.	80°	—128,3°

Protokoll 20.

Von der zu vorstehendem Versuch verwendeten Lösung wurde ein Teil im Zimmer aufbewahrt und 24^h später nochmals in ähnlicher Weise untersucht.

Zeit	Temperatur	Spezifische Drehung
9^h 45′ a. m.	18°	—251,6°
11^h 5′ a. m.	25°	—224,9°
11^h 25′ a. m.	35°	—144,9°
11^h 35′ a. m.	40°	—128,3°

Zeit	Temperatur	Spezifische Drehung
11h 50′ a. m.	55°	—123,3°
12h m.	65°	—130,3°
12h 30′ p. m.	75°	—131,6°

Protokoll 21.

c = 0,42 %.
Spezifisches Gewicht: 1,001.
Vorheriges Erwärmen: 8h auf 80°.
Beginn der Polarisation: 17h nach Beendigung des Erwärmens.

Datum	Zeit	Temperatur	Spezifische Drehung
9. 12. 08	12h m.	15°	—237,9°
	1h p. m.	15°	—243,8°
	3h 15′ p. m.	15°	—245,0°
	4h 15′ p. m.	15°	—242,6°
	5h 15′ p. m.	15°	—249,8°
	6h 15′ p. m.	15°	—249,8°
	7h p. m.	15°	—250,9°
	8h p. m.	15°	—248,6°
	10h p. m.	15°	—247,4°
10. 12. 08	7h a. m.	15°	—252,1°
	9h 30′ a. m.	15°	—252,1°
	11h 45′ a. m.	5°	—277,1°
	12h 45′ p. m.	5°	—284,2°
	3h 15′ p. m.	5°	—277,1°
	4h 15′ p. m.	5°	—284,2°
	5h 15′ p. m.	5°	—279,5°
	6h 15′ p. m.	5°	—281,9°
	8h p. m.	10°	—273,5°
	11h 30′ p. m.	12,5°	—273,5°
11. 12. 08	8h 30′ a. m.	13,5°	—268,8°
	9h 15′ a. m.	13°	—261,6°
	12h m.	50°	—122,5°
	12h 15′ p. m.	50°	—127,3°
	12h 45′ p. m.	50°	—124,9°
	1h p. m.	50°	—124,9°

Datum	Zeit	Temperatur	Spezifische Drehung
11. 12. 08	3^h 45′ p. m.	**15°**	—221,2°
	5^h p. m.	15°	—231,9°
	6^h p. m.	15°	—240,2°
	7^h p. m.	15°	—237,9°
	10^h p. m.	15°	—247,4°
12. 12. 08	8^h a. m.	15°	—249,8°
	9^h 30′ a. m.	15°	—248,6°
	11^h 15′ a. m.	15°	—250,9°
	3^h 30′ p. m.	15°	—250,9°
	4^h 45′ p. m.	15°	—252,1°

Protokoll 22.

c = 0,42 %.

Spezifisches Gewicht: 1,001.

Vorheriges Erwärmen: 5′ auf 60°.

Beginn der Polarisation: 25′ nach Beendigung des Erwärmens.

Datum	Zeit	Temperatur	Spezifische Drehung
4. 12. 08	10^h a. m.	25°	—145,1°
	11^h a. m.	19°	—203,4°
	12^h m.	19°	—218,8°
	1^h p. m.	19°	—217,6°
	3^h 15′ p. m.	19°	—246,2°
	6^h p. m.	**50°**	—116,6°
	6^h 45′ p. m.	33°	—136,8°
5. 12. 08	9^h 15′ a. m.	**17°**	—259,3°
	11^h 15′ a. m.	17°	—260,5°
	12^h 30′ p. m.	17°	—255,7°
	3^h 15′ p. m.	17°	—260,5°
	5^h p. m.	17°	—262,8°
	6^h 30′ p. m.	17,5°	—259,3°
	11^h 30′ p. m.	17°	—275,9°
6. 12. 08	9^h a. m.	16°	—270,0°
	10^h 30′ a. m.	16°	—274,7°
	11^h 30′ a. m.	16,5°	—266,4°

Datum	Zeit	Temperatur	Sezifische Drehung
6. 12. 08	1h 30′ p. m.	16,5°	—273,5°
	11h 30′ p. m.	15,5°	—273,5°
7. 12. 08	9h 30′ a. m.	15°	—275,9°
	12h 15′ p. m.	10°	—278,3°
	1h p. m.	10°	—278,3°
	4h p. m.	5°	—297,3°
	5h p. m.	5°	—296,1°
	6h p. m.	5°	—298,5°
	7h 15′ p. m.	16°	—264,0°
	11h 45′ p. m.	15,5°	—279,5°

Protokoll 23.

c = 0,43 %.

Spezifisches Gewicht: 1,0002.

Vorheriges Erwärmen: 6h 30′ auf 80°.

Beginn der Polarisation: 1h 15′ nach Beendigung des Erwärmens.

Datum	Zeit	Temperatur	Spezifische Drehung
30. 11. 08	4h 45′ p. m.	23°	—151,1°
	5h 45′ p. m.	21°	—175,5°
	6h 45′ p. m.	20°	—183,7°
	7h 45′ p. m.	20°	—194,1°
1. 12. 08	9h 45′ a. m.	19,5°	—231,3°
	11h 45′ a. m.	20°	—238,3°
	3h p. m.	21°	—226,7°
	6h 15′ p. m.	16°	—240,6°
	7h 15′ p. m.	17°	—241,8°
2. 12. 08	9h 45′ a. m.	18,5°	—259,2°
	12h 30′ p. m.	18°	—255,8°
	3h 15′ p. m.	19°	—255,8°
	5h p. m.	21°	—251,1°
	6h p. m.	21°	—247,6°
3. 12. 08	9h 30′ a. m.	19°	—255,8°

Protokoll 24.

c = 3,32 %.
Spezifisches Gewicht: 1,0083.
Vorheriges Erwärmen: 1 h auf 100 °.
Beginn der Polarisation: 10′ nach Beendigung des Erwärmens.

Zeit	Temperatur	Spezifische Drehung
5 h 40′ p. m.	25 °	— 167,3 °
5 h 50′ p. m.	18 °	— 180,7 °
5 h 55′ p. m.	17 °	— 206,1 °
6 h p. m.	16 °	— 209,1 °

Protokoll 25.

c = 1,87 %.
Spezifisches Gewicht: 1,005.
Vorheriges Erwärmen: 1 h auf 100 °.
Beginn der Polarisation: 15′ nach Beendigung des Erwärmens.

Zeit	Temperatur	Spezifische Drehung
5 h 15′ p. m.	26 °	— 149,0 °
5 h 25′ p. m.	21,5 °	— 159,6 °
5 h 35′ p. m.	18 °	— 205,4 °

Protokoll 26.

c = 0,29 %.
Spezifisches Gewicht: 1,0003.
Vorheriges Erwärmen: 20 h auf 100 °.
Beginn der Polarisation: 16 h nach Beendigung des Erwärmens.

Datum	Zeit	Temperatur	Spezifische Drehung
6. 2. 09	10 h 45′ a. m.	15 °	— 163,7 °
	12 h 30′ p. m.	15 °	— 156,9 °
	5 h 45′ p. m.	15 °	— 156,9 °
7. 2. 09	11 h 45′ a. m.	15 °	— 160,3 °
8. 2. 09	9 h 45′ a. m.	15 °	— 162,0 °
	3 h 30′ p. m.	65 °	— 75,8 °
	3 h 45′ p. m.	65 °	— 74,1 °
	4 h p. m.	65 °	— 70,7 °

Protokoll 27.

c = 0,82 %.
Spezifisches Gewicht: 1,0017.
Vorheriges Erwärmen: 64^h auf 100°.
Beginn der Polarisation: 20′ nach Beendigung des Erwärmens.
Beobachtungstemperatur: 15° konstant.

Datum	Zeit	Temperatur	Spezifische Drehung
19. 2. 09	10^h 50′ a. m.	24°	—133,3°
	11^h 5′ a. m.	16°	—136,4°
	12^h m.	15°	—137,0°
	12^h 30′ p. m.	15°	—137,6°
	4^h p. m.	15°	—139,4°
	6^h 30′ p. m.	15°	—139,4°
20. 2. 09	9^h a. m.	15°	—141,2°
	12^h m.	15°	—141,2°
	3^h 30′ p. m.	15°	—141,2°
	6^h 30′ p. m.	15°	—139,4°
21. 2. 09	12^h m.	15°	— 143,1°
22. 2. 09	9^h 30′ a. m.	15°	—143,1°
	4^h 30′ p. m.	15°	—141,8°
	6^h 30′ p. m.	15°	—142,4°
23. 2. 09	9^h 30′ a. m.	15°	—142,4°

Protokoll 28.

c = 0,79 %.
Spezifisches Gewicht: 1,0013.
Vorheriges Erwärmen: 228^h auf 100°.
Beginn der Polarisation: 45′ nach Beendigung des Erwärmens.

Datum	Zeit	Temperatur	Spezifische Drehung
15. 3. 09	6^h 45′ p. m.	15°	—131,5°
	12^h p. m.	15°	—134,6°
16. 3. 09	9^h 30′ a. m.	15°	—135,9°
	7^h p. m.	15°	— 135,9°
17. 3. 09	9^h 30′ a. m.	15°	—137,2°
	2^h 50′ p. m.	65°	— 96,1°
	3^h p. m.	65°	— 93,6°
	3^h 10′ p. m.	65°	— 96,7°
	3^h 20′ p. m.	65°	— 95,4°

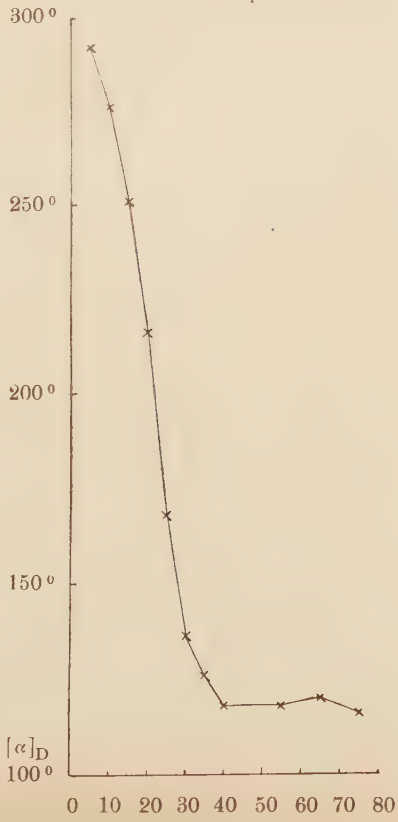
Protokoll 29.

c = 0,38 %.
Spezifisches Gewicht: 1,0009.
Vorheriges Erwärmen: 45^h auf 100°.
Beginn der Polarisation: 30′ nach Beendigung des Erwärmens.

Datum	Zeit	Temperatur	Spezifische Drehung
18. 10. 09	4^h p. m.	25°	—123,6°
	5^h p. m.	20°	—127,5°
	6^h p. m.	20°	—127,5°
	12^h p. m.	20°	—123,6°
19. 10. 09	9^h a. m.	20°	—124,9°
	3^h p. m.	20°	—126,2°
	6^h p. m.	20°	—126,2°
20. 10. 09	9^h a. m.	20°	—124,9°
	3^h p. m.	20°	—123,6°
	3^h 25′ p. m.	25°	—123,6°
	4^h 30′ p. m.	30°	—122,3°
	4^h 45′ p. m.	35°	—117,0°
	5^h 10′ p. m.	40°	—113,1°
	5^h 25′ p. m.	50°	—110,4°
	5^h 40′ p. m.	55°	—109,1°
	5^h 50′ p. m.	65°	—109,1°
	6^h 5′ p. m.	75°	—107,8°

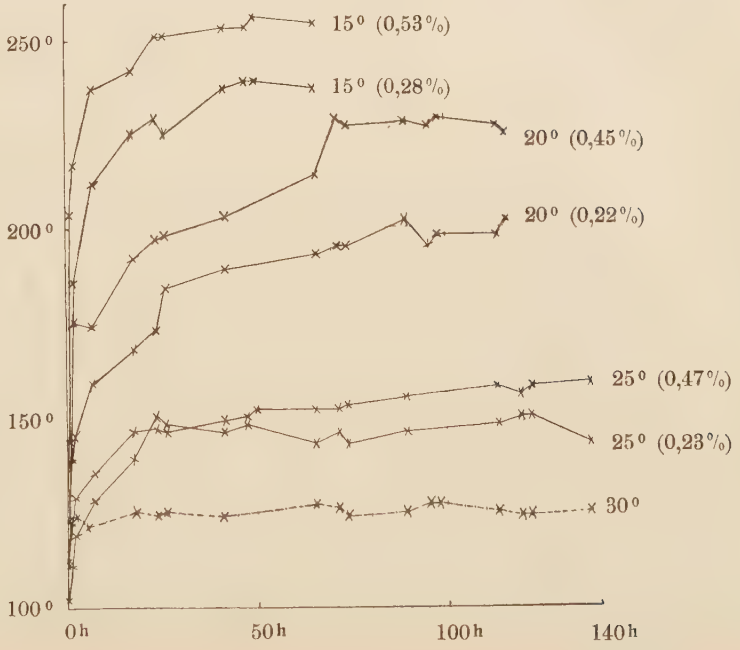
Figur 12 (zu der Tabelle von p. 55).

Abhängigkeit des Drehungsmaximums von der Temperatur.



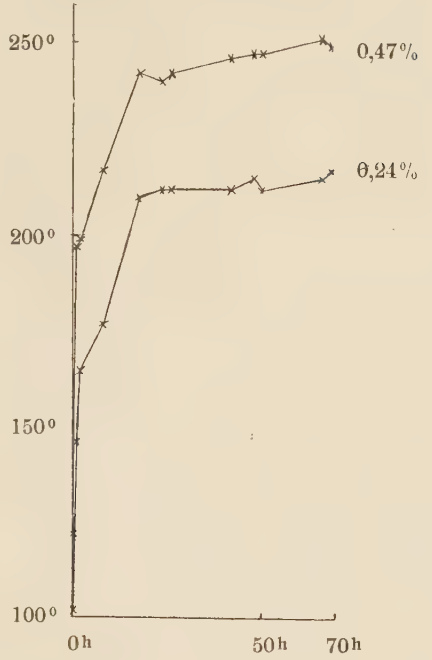
Figur 13 (Protokoll 3, 7, 10 und 15).

Abhängigkeit der Drehung von der Beobachtungstemperatur, Konzentration und Zeit.



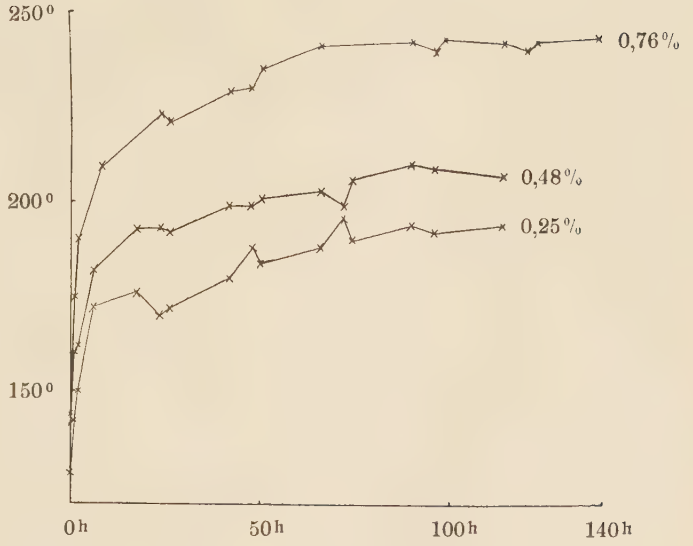
Figur 14 (Protokoll 4).

Einfluß der Zeit und Konzentration bei der konstanten Beobachtungstemperatur von 15°.



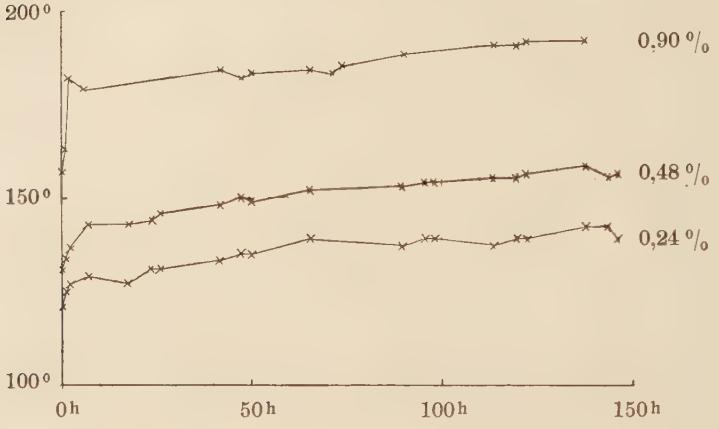
Figur 15 (Protokoll 8 und 9).

Einfluß der Zeit und Konzentration bei der konstanten Beobachtungstemperatur von 20°.



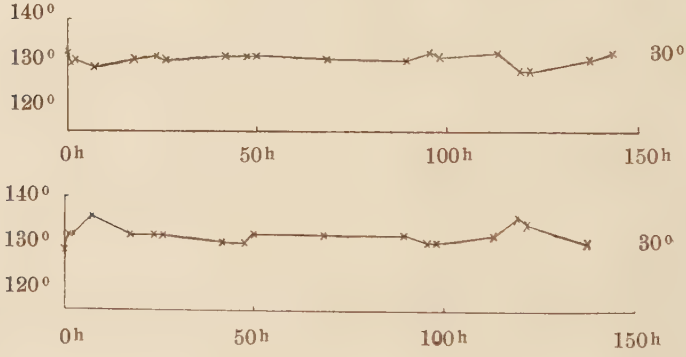
Figur 16 (Protokoll 11 und 12).

Einfluß der Zeit und Konzentration bei der konstanten Beobachtungstemperatur von 25°.



Figur 17 (Protokoll 14).

Abhängigkeit der Drehung von der Zeit bei der konstanten Beobachtungstemperatur von 30°.



Zusammenfassung der Resultate.

Als Hauptergebnisse der Arbeit sind hervorzuheben:

1. Leim und Tannin lassen sich aus ihren wässrigen Lösungen quantitativ ausfällen.

Die gleiche Menge Leim erfordert in frisch bereiteter Lösung mehr Tannin zur Fällung als in 24 Stunden alter Lösung.

Im ersteren Falle wird 1 g Leim von ungefähr 0,7 g, im letzteren hingegen schon von ungefähr 0,4 g Tannin vollständig niedergeschlagen.

Diese Abnahme des Bindungsvermögens des Leims für Tannin in wässriger Lösung ist umkehrbar insofern, als das Bindungsvermögen einer beliebig gealterten Leimlösung durch Erwärmen der letzteren wieder auf seinen ursprünglichen Wert gebracht werden kann.

Werden Leim und Tannin aus ihren Lösungen quantitativ abgeschieden, so entsteht ein wasserbeständiges Leimtannat.

2. Bei Gegenwart von überschüssigem Tannin wird von Leim eine weitere Menge Tannin (bis zu einem Maximum von ungefähr 3,0 Teilen Tannin auf 1 Teil Leim) gebunden.

In diesem Falle gibt das entstandene Leimtannat beim Behandeln des frisch gefällten Präparates mit Wasser unaufhörlich Tannin an das letztere ab.

3. Weder wasserbeständiges noch wasserunbeständiges Leimtannat läßt sich vollständig wieder in seine Komponenten zerlegen. Es gelingt aber durch anhaltende Behandlung mit Alkohol den beiden Leimtannaten bis zu 97% Tannin zu entziehen. Aus dem noch immer tanninhaltigen Rückstande lassen sich nur kleine Mengen (bis zu 6%) unveränderten (gelatinierbaren) Leims wiedergewinnen.

4. Bei andauernder Behandlung des wasserbeständigen sowie nicht wasserbeständigen Leimtannats mit Wasser oder Alkohol treten kleine Mengen Gallussäure auf.

5. Die optische Aktivität frischer Leimlösungen ist (auch bei konstanter Temperatur) mit der Zeit veränderlich und erreicht erst nach 12^h bis 120^h ihr Maximum. Dieser Vorgang ist umkehrbar, indem sich durch Erwärmen die Ablenkung einer gealterten Leimlösung wieder auf ihren Anfangswert reduzieren läßt.

6. Die optische Aktivität der Leimlösungen ist ferner von der Temperatur abhängig insofern, als die Ablenkung mit steigender Temperatur abnimmt und bei ca. 35^0 ein Minimum erreicht.

Für die Temperaturen von 15, 20, 25 und 30^0 konnten die Werte der Linksdrehung und ihre Änderung mit der Zeit genauer festgelegt werden.

7. Die optische Aktivität ist nicht proportional der Konzentration, es läßt sich hingegen sagen, daß der schwächeren Konzentration stets eine geringere Linksdrehung zukommt.

8. Die Ablenkung ist endlich um so geringer, je länger und höher die Leimlösung vor der Beobachtung erwärmt wurde.

9. Bezüglich des Drehungsvermögens des β-Leims ist als charakteristisch zu bemerken, daß es beträchtlich geringer ist als das des gewöhnlichen α-Leims.

Es erübrigt sich noch zu erörtern, inwieweit die vorstehenden Resultate auf Grund der bisherigen Ergebnisse der Kolloidchemie verwertbar sind.

1. Der Vorgang der Fällung von Leim durch Tannin.

Die Fällung von Leim durch Tannin ist früher vielfach als Salzbildung und der Niederschlag als eine Verbindung salzartiger Natur aufgefaßt worden.

Es ist nicht zu entscheiden, inwieweit bei der Ausflockung resp. Niederschlagsbildung Wasserentziehung eine Rolle spielt. Daß bei Einwirkung von Tannin auf Leim

(besonders im Gelzustand) Wasserentziehung überhaupt stattfindet, ist längst bekannt. Ferner ist die Vermutung nicht von der Hand zu weisen, daß bei diesem Vorgang der Fällung resp. Wasserentziehung eine chemische Veränderung des Leims insofern eintritt, als seine Löslichkeit in Wasser verändert wird. Daß dabei, wenn auch nur in geringem Umfange, auch das Tannin verändert, d. h. in Gallussäure verwandelt wird, geht aus den mitgeteilten Beobachtungen hervor.

Wenngleich also die Reaktion von Tannin auf Leim nicht ohne chemische Veränderung der beteiligten Komponenten zu verlaufen scheint, so sprechen meine Versuche doch entschieden dagegen, daß dabei eine Verbindung salzartigen Charakters resultiere.

Vielmehr stützen sie die Annahme, daß es sich dabei um physikalische Oberflächenwirkung, um Adsorptionsvorgänge handelt.

Gegen eine chemische Bindung spricht in erster Linie das verschiedene Bindungsvermögen des Leims in frischer und gealterter Lösung.

In zweiter Linie ist zu berücksichtigen, daß selbst das wasserbeständige Leimtannat durch Einwirkung von Alkohol rasch zerlegt wird.

Vor allem ließ aber die so weitgehend variable Zusammensetzung des nicht wasserbeständigen Leimtannates die Vermutung aufkommen, daß es sich bei dieser Reaktion nur um Adsorptionsvorgänge handele.

Diese Annahme war um so berechtigter, als man neuerdings festgestellt hat, daß die Bindung des Tannins durch Hautpulver dem Adsorptionsgesetz gehorcht.[1])

Es lag deshalb nahe, das Adsorptionsgesetz auch auf die Bindung des Tannins durch Leim anzuwenden. Dem begegneten jedoch einige Schwierigkeiten, über die nachstehend näheres mitgeteilt sei:

Die bisherigen Untersuchungen des Adsorptionsvorganges sind in der Weise ausgeführt, daß als Adsorbens

[1]) Freundlich, Kapillarchemie, 531 (Leipzig 1909).

ein fester, wohl charakterisierter Stoff (Kohle, Wolle, Seide usw.) diente.

In unserem Falle trifft dies nicht zu, da der Leim nicht trocken (und durch sein Gewicht definierbar), sondern nur gelöst in Reaktion gebracht werden konnte.

Eine feste Phase war also zunächst überhaupt nicht vorhanden, sie entstand vielmehr erst im Verlauf der Reaktion im Moment der Ausflockung.

Darin liegt eine weitere Schwierigkeit insofern, als es nicht auszuschließen ist, daß sich die Oberfläche des ausgefällten Leims durch den Tanninzusatz in dem einen oder dem anderen Sinne ändert, und das beide Komponenten außerdem einer (wenn auch geringen) chemischen Veränderung unterliegen. Denn, wie früher gesagt, wird der Leim wasserunlöslich, während das Tannin Gallussäure abspaltet.

Da konzentriertere Leimlösungen alsbald gelatinieren, konnte nur mit kleinen Mengen Leim gearbeitet werden, sodaß an die experimentelle Genauigkeit keine allzu hohen Ansprüche gestellt werden konnten.

Letzten Endes ist die Bindung des Tannins durch den Leim nur in einem begrenzten Bereich meßbar, nämlich nur von dem Punkte ab, in welchem alles aus der Lösung ausflockt, welcher Punkt im 1. Abschnitt vorliegender Abhandlung als „Grenzpunkt“ genügend definiert worden ist und welchen man auch als „Ausflockungspunkt“ bezeichnen kann.

Unterhalb dieses Ausflockungspunktes ist kein Wert meßbar, indem bei Gegenwart von überschüssigem Leim das Filtrat in überschüssigem Leim gelöstes Leimtannat enthält, sodaß eine Rückstandsbestimmung des Filtrates unmöglich ist.

Deshalb konnten nur die bei Gegenwart von überschüssigem Tannin ausgeführten, im 2. Abschnitt beschriebenen Versuche in Frage kommen.

Die nachstehenden Ausführungen sollen zeigen, daß sich diese Versuche in der Tat im Sinne des Adsorptionsgesetzes verwerten lassen.

Der Berechnung wurde als Adsorptionsformel die Exponentialfunktion[1])

$$\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{\frac{1}{p}}$$

zu Grunde gelegt. In dieser Formel bedeutet x die adsorbierte Menge, c die Gleichgewichtskonzentration und m die adsorbierende Menge, während β und p von der Natur des gelösten Stoffes abhängige Konstanten sind.

Für das Absorbens m pflegt man das Gewicht desselben in die Rechnung einzuführen. Aus schon erwähnten Gründen ist das für den Leim nicht angängig, es mußte also m für eine Versuchsreihe konstant gewählt werden, da es dann aus der Rechnung herausfällt.

Dieser Voraussetzung war die Anordnung der in Abschnitt 2 mitgeteilten Versuche von vornherein insofern angepaßt, als entweder in den einzelnen Versuchsreihen überall ein konstantes Volum einer Leimlösung von gleichbleibender Konzentration Verwendung fand, oder als bei Versuch A, B und G, wo bei gleichfalls konstantem Gesamtvolumen Leimlösungen von verschiedener Konzentration Verwendung fanden, die einzelnen Beobachtungen auf die gleiche Einheit gelösten Leims umgerechnet wurden.

Den Berechnungen sind die Versuchsreihen A, B, C, D und G (p. 30, 31, 32, 33, 35) zugrunde gelegt. Wie schon gesagt, ist in Versuchsreihe A, B und G die Menge des Leims variabel, sodaß sich eine Umrechnung nötig machte. Die in diesen drei Versuchsreihen erhaltenen Resultate wurden dadurch verwertbar gemacht, daß überall 0,03 g Leim in 60 ccm Gesamtvolumen als Einheit angenommen wurde, die Resultate der Versuche, zu denen mehr Leim verwendet worden war, mußten also durch entsprechende Division verkleinert werden.

In den folgenden Tabellen sind die auf diese Weise ermittelten Daten zusammengestellt.

---

[1]) Freundlich, Über die Adsorption in Lösungen. Habilitationsschrift, Leipzig 1906, p. 10.

a bedeutet darin die Anfangskonzentration, c die Gleichgewichtskonzentration des Absorbendums und x die gebundene Menge Tannin. Auf welche Weise der für x „berechnete“ Wert gefunden wurde, soll später angegeben werden.

Tabelle zu Versuchsreihe A von p. 30.[1])

Leimkonzentration: 0,05 %. $\beta = 0{,}1000$. $\frac{1}{p} = 0{,}2493$.

Vers.	a in %	c in %	x beob. in g	x ber. in g
1.	0,05	0,0018	0,0289	0,0229
2.	0,10	0,0227	0,0464	0,0417
3.	0,15	0,0670	0,0498	0,0525
4.	0,20	0,1043	0,0574	0,0589
5.	0,25	0,1477	0,0614	0,0646
6.	0,30	0,1967	0,0620	0,0676
7.	0,35	0,2405	0,0657	0,0708
8. (10)	0,50	0,3833	0,0700	0,0794
9. (11)	0,55	0,4218	0,0769	0,0813
10. (12)	0,60	0,4695	0,0783	0,0832
11. (13)	0,75	0,6005	0,0868	0,0891

Tabelle zu Versuchsreihe B von p. 31.

Leimkonzentration: 0,05 %. $\beta = 0{,}0794$. $\frac{1}{p} = 0{,}1228$.

Vers.	a in %	c in %	x beob. in g	x ber. in g
1.	0,05	0,0018	0,0289	0,0389
2.	0,25	0,1470	0,0618	0,0645
3.	0,60	0,4650	0,0810	0,0741
4.	0,75	0,6100	0,0840	0,0759
5.	0,80	0,6621	0,0827	0,0759
6.	1,00	0,8575	0,0855	0,0776

[1]) Anmerkung. Versuch 8 und 9 sind von der Tabelle p. 30 nicht mit übernommen worden, da sie sicher falsche Resultate aufweisen und hier das Gesamtergebnis ungünstig beeinflussen würden. Soweit die Versuchsnummern nicht mehr übereinstimmen, sind die alten Nummern in Parenthese beigefügt.

Tabelle zu Versuchsreihe C von p. 32.

Leimkonzentration: 0,125 %. $\beta = 0{,}1288$. $\frac{1}{p} = 0{,}3249$.

Vers.	a in %	c in %	x beob. in g	x ber. in g
1.	0,125	0,0095	0,0462	0,0302
2.	0,250	0,0830	0,0668	0,0589
3.	0,500	0,2795	0,0882	0,0871
4.	0,750	0,5010	0,0996	0,1023
5.	1,000	0,7270	0,1092	0,1148
6.	1,250	0,9700	0,1120	0,1259
7.	1,500	1,1890	0,1244	0,1349
8.	1,750	1,4310	0,1276	0,1413
9.	1,875	1,5525	0,1290	0,1445
10.	2,000	1,6485	0,1406	0,1479
11.	2,250	1,8890	0,1444	0,1549
12.	2,500	2,1050	0,1580	0,1622
13.	3,125	2,7060	0,1676	0,1738

Tabelle zu Versuchsreihe D von p. 33.

Leimkonzentration: 0,1930 %. $\beta = 0{,}0955$. $\frac{1}{p} = 0{,}2126$.

Vers.	a in %	c in %	x beob. in g	x ber. in g
1.	0,1640	0,0040	0,0320	0,0309
2.	0,1875	0,0100	0,0355	0,0372
3.	0,2345	0,0150	0,0439	0,0407
4.	0,3520	0,0800	0,0544	0,0569
5.	0,4690	0,1470	0,0644	0,0644
6.	0,5865	0,2550	0,0663	0,0724
7.	1,1725	0,7000	0,0945	0,0891
8.	2,3450	1,8400	0,1010	0,1070

Tabelle zu Versuchsreihe G von p. 35.

Leimkonzentration: 0,05 %. $\beta = 0{,}0902$. $\frac{1}{p} = 0{,}3153$.

Vers.	a in %	c in %	x beob. in g	x ber. in g
1.	0,25	0,1537	0,0578	0,0513
2.	0,50	0,3987	0,0608	0,0676
3.	0,75	0,6177	0,0794	0,0776

Zur Erläuterung dieser Tabellen ist zu bemerken: die oben angeführte Exponentialfunktion

$$\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{\frac{1}{p}}$$

ergibt durch Logarithmieren (unter Weglassung von m):

$$\log x = \log \beta + \frac{1}{p} \log c.$$

Dies bedeutet die Gleichung einer Geraden, die auf der log x-Achse das Stück log β abschneidet und mit der log c-Achse den Winkel tang $\frac{1}{p}$ bildet.

Um aus den Versuchsdaten die Gerade zu konstruieren, trägt man zunächst in ein rechtwinkliges Koordinatensystem die Logarithmen (es wurden dekadische Logarithmen verwendet) der c- und x-Werte ein.

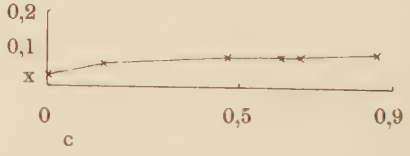
Aus diesen experimentell ermittelten Punkten konstruiert man weiter die ausgeglichene Gerade in der von Freundlich[1]) angegebenen Weise.

Die Strecke zwischen dem Schnittpunkt dieser Geraden mit der x-Achse und dem Nullpunkt ergibt unmittelbar den Wert für log β, während man die „berechneten" x-Werte durch graphische Interpolation erhält.

Die den fünf obigen Tabellen entsprechenden Kurven mögen hier folgen, die Fig. 18 bis 22 veranschaulichen die Beziehung zwischen x und c und die Fig. 23 und 24 die Beziehung zwischen log x und log c.

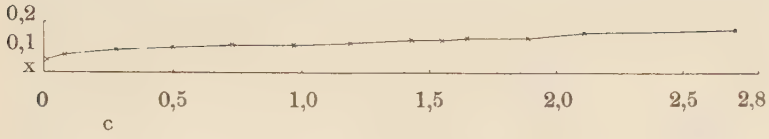
Figur 18 (Versuch A).

Figur 19 (Versuch B).

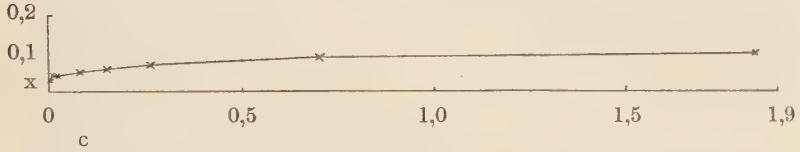


[1]) Freundlich, Über die Adsorption in Lösungen, Habilitationsschrift, Leipzig 1906, p. 11.

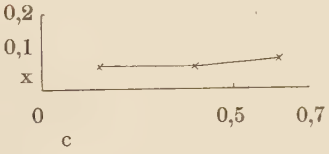
Figur 20 (Versuch C).



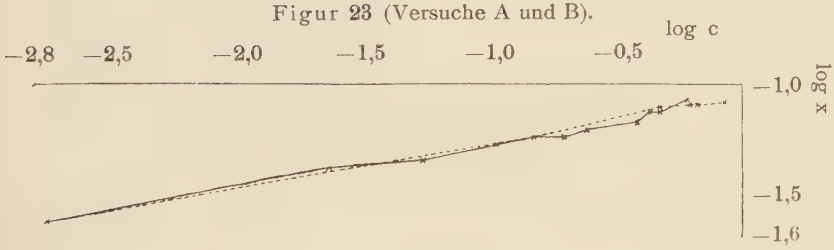
Figur 21 (Versuch D).



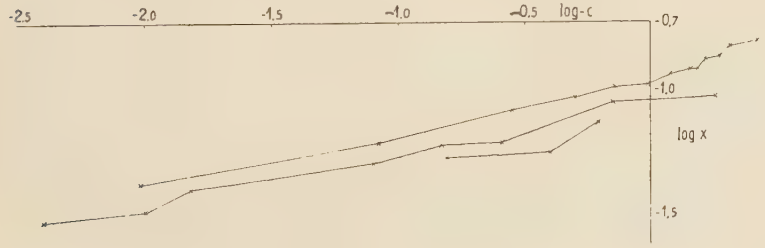
Figur 22 (Versuch G).



Figur 23 (Versuche A und B).



Figur 24 (Versuche C, D und G).



Wie ersichtlich, haben die Kurven der logarithmischen Werte in der Tat annähernd die Gestalt von Geraden, wenngleich die Abweichungen größer sind als bei den Versuchen, die von anderer Seite mit Kohle oder einem anderen festen Adsorbens angestellt worden sind und eine viel größere experimentelle Genauigkeit ermöglichten.

Diese Abweichungen kommen auch in den obigen fünf Tabellen zwischen den beobachteten und berechneten Werten für x recht merklich zum Ausdruck. Berücksichtigt man jedoch die zahlreichen Fehlerquellen, mit denen aus oben erörterten Gründen diese Versuche behaftet sind, so werden diese Differenzen verständlich, sodaß also diese Versuche bezüglich der Gültigkeit der Adsorptionsformel als beweisend angesehen werden dürfen.

Dafür sprechen auch einige andere Umstände.

Freundlich[1]) fand, daß die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung (z. B. im System Blutkohle — wässrige Essigsäurelösung) außerordentlich groß ist und daß der Temperaturkoeffizient als sehr gering angesehen werden kann. Beides trifft auch für das vorliegend studierte System Leim – Tannin (in wässriger Lösung) zu, wie aus den Versuchsdaten im Abschnitt II zur Genüge hervorgeht.

Des weiteren hat Freundlich[2]) gefunden, daß die Konzentration in der Lösung (c) und die Konzentration an der Oberfläche des Adsorbens (x) nicht proportional sind, daß vielmehr die Änderungen von x nur klein, die von c hingegen sehr groß sind. D. h. mit anderen Worten, daß aus verdünnten Lösungen relativ viel, aus konzentrierten relativ wenig adsorbiert wird. Dies Verhalten, welches man als typisch für die Adsorption bezeichnet hat, zeigte sich deutlich auch bei den vorliegenden Versuchen. Dies lehrt ein Einblick in die obigen 5 Tabellen sowie die Betrachtung der Kurven in Fig. 18 bis 22, welche das Verhältnis von x : c (den Adsorptionskoeffizienten) wiedergeben.

[1]) Freundlich, Über die Adsorption in Lösungen, Habilitationsschrift, Leipzig 1906, p. 8 und 43.

[2]) Ibid. 93.

In den logarithmischen Diagrammen äußert sich diese Erscheinung dadurch, daß die Ordinaten (log x) nur wenig, die Abszissen (log c) hingegen in beträchtlich größerem Maße variieren.

Des weiteren sei noch auf einen Umstand hingewiesen, der gleichfalls die Bindung des Tannins durch den Leim als eine Adsorptionserscheinung dokumentiert.

Es ist bekannt,[1]) daß die Adsorption in organischen Lösungsmitteln sehr viel geringer ist als in Wasser, welchen Umstand man dazu benutzen kann, um adsorbierte Stoffe wieder von der Oberfläche eines Adsorbens zu entfernen. So läßt sich z. B. eine Kristallviolettlösung durch Kohle völlig entfärben, gießt man dann das Wasser ab und gibt Alkohol zu, so färbt sich dieser sofort tiefviolett.

Oben ist nun schon einmal darauf hingewiesen worden, daß selbst das wasserbeständige Leimtannat durch Alkohol rasch zerlegt wird, indem es an diesen Tannin abgibt.

Dies wasserbeständige Leimtannat hätte noch am ehesten Anspruch gehabt, als chemische Verbindung zu gelten, wie aus dem eben Gesagten hervorgeht, besteht jedoch eine so weitgehende Analogie mit den an anderen Stoffen studierten Adsorptionserscheinungen, daß das Vorliegen einer wirklichen chemischen Verbindung als ausgeschlossen betrachtet werden darf.

Aber auch noch aus einem anderen Grunde spricht diese Zerlegung des Leimtannates durch Alkohol für eine Adsorptionserscheinung. Wie im 3. Abschnitt angedeutet wurde, ist die Geschwindigkeit der Tanninabgabe anfangs sehr beträchtlich, während sie später asymptotisch abnimmt, ohne daß es möglich wäre, dem Leimtannat die letzten Spuren Tannin zu entziehen.

Das ist aber das gleiche Verhalten, welches man schon an anderen Adsorptionsvorgängen beobachtet hat.[2])

Zuletzt sei noch darauf hingewiesen, daß auch die für $\frac{1}{p}$

[1]) Freundlich, Kapillarchemie, 161 (Leipzig 1909).

[2]) W. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, 413 (Dresden 1909).

gefundenen Werte von der Größenordnung sind, die nach den bisherigen Untersuchungen diesem Exponenten zukommt. Es hat sich gezeigt,[1]) das die Werte für $\frac{1}{p}$ zwischen 0,1 und 0,5 liegen, was im vorliegenden Falle in der Tat auch stattfindet.

Untereinander stimmen die für $\frac{1}{p}$ ermittelten Werte allerdings nur zum Teil überein, während man vielleicht einen konstanten Wert hätte erwarten können.

Denn aus den Untersuchungen von Freundlich[2]) und anderen hat sich ergeben, daß jedem Stoff ein bestimmter Wert für $\frac{1}{p}$ zukommt. Die obigen 5 Versuchsreihen zeigen jedoch, daß $\frac{1}{p}$ von der Versuchsanordnung (Anzahl der beobachteten Punkte, Wahl der Anfangskonzentration des Adsorbendums) abhängig ist.

Somit finden sich im wesentlichen alle allgemeingültigen Gesetzmäßigkeiten der Adsorption an der Reaktion von Tannin auf Leim bestätigt, sodaß der älteren Annahme einer rein „chemischen" Reaktion zwischen den beiden Kolloiden kein Anspruch auf Berechtigung mehr zuerkannt werden kann.

Die diesem Abschnitt obliegende Erörterung der Fällung des Leims durch das Tannin kann daher hier nochmals dahin zusammengefaßt werden, daß die Ausflockung den Adsorptionserscheinungen zuzurechnen ist und daß die dabei auftretenden wirklichen „chemischen" Reaktionen untergeordneter Art, bei dem Charakter der beteiligten Stoffe aber recht wohl verständlich sind.

2. Die Hysteresis der wässrigen Leimlösungen.

Zu Beginn der Arbeit war angedeutet worden, daß die zeitliche Änderung des Tanninbindungsvermögens sowie die der Linksdrehung des Leims in einer einfachen Beziehung zu einander stehen, worauf hier zurückgekommen sein soll.

---

[1]) Freundlich, Kapillarchemie, 149 (Leipzig 1909).
[2]) Ibid. 150.

Wie aus den mitgeteilten Beobachtungen hervorgeht, nimmt das Bindungsvermögen zunächst rasch, dann langsamer ab, während das Drehungsvermögen im wesentlichen das umgekehrte Verhalten zeigt, also in gleicher Weise zunimmt.

Beide Erscheinungen verlaufen also spiegelbildlich zu einander und sind als Äußerungen einer Zustandsänderung der Leimlösung aufzufassen, welche man mit dem Namen „Hysteresis“ zu bezeichnen pflegt.

Die Hysteresis ist als spezifische Erscheinung der Kolloide schon seit Graham bekannt und an zahlreichen kolloiden Systemen in der verschiedensten Weise beobachtet worden.

Für den Leim speziell ist sie von v. Schroeder[1]) durch Bestimmung der inneren Reibung wässriger Lösungen gemessen worden, seine Beobachtungen sind jedoch auf einen Zeitraum von höchstens 24 Stunden ausgedehnt, sodaß sie keinen so weitgehenden Einblick in den Verlauf der Hysteresis gewähren, wie die beiden oben genannten Erscheinungen.

v. Schroeders Beobachtungen haben im wesentlichen ergeben, daß die innere Reibung einer Gelatinelösung (bei konstanter Temperatur) mit der Zeit zunimmt, daß sie mit Erhöhung der Temperatur abnimmt und daß längeres Erhitzen eine dauernde Herabsetzung der inneren Reibung zur Folge hat.

Wie ersichtlich, ist also die innere Reibung von bestimmten Faktoren in völlig gleicher Weise abhängig wie die optische Aktivität, beide Vorgänge verlaufen demnach parallel zu einander.

Über die eigentliche Ursache der drei vorbenannten Erscheinungen gibt vielleicht eine Arbeit Aufschluß, die in jüngster Zeit von W. Menz[2]) veröffentlicht worden ist.

Dieser Autor fand, daß heiße Leimlösungen unter dem Ultramikroskop einen schwachen, unauflöslichen Lichtkegel zeigen, und daß sich beim Erkalten (auch bei nicht erstarrenden Lösungen) unzählige Submikronen im Gesichts-

[1]) Zeitschrift für physik. Chemie **45,** 75 (1903).

[2]) Ibid. **66,** 129 (1909).

feld bilden. Diese vergrößern sich durch Altern kurz nach der Bereitung der Lösung.

Das läßt den Schluß zu, daß die Hysteresis durch eine Änderung des Dispersitätsgrades bedingt ist, indem sich in der Leimlösung unter dem Einfluß der Wärme beim Lösungsprozeß außerordentlich kleine Masseteilchen (sog. Amikronen) bilden, die sich auch ultramikroskopisch nicht sichtbar machen lassen. Diese Amikronen nehmen beim Abkühlen mit der Zeit an Größe zu, sie werden ultramikroskopisch als Submikronen sichtbar und es ist anzunehmen, daß diese Größenzunahme mit der Zeit eine sehr weitgehende ist.

Die in einer bestimmten Lösung verfügbare Oberfläche dieser Teilchen würde also beträchtlich an Größe abnehmen, woraus sich recht gut die Verminderung des Tanninbindungsvermögens (da auf Adsorption beruhend) erklären ließe.

Ebenso lassen sich die Änderungen der Viskosität sowie des optischen Verhaltens recht gut dieser Anschauung unterordnen.

Bezüglich des Drehungsvermögens des Leims erübrigt sich noch zu bemerken, daß man die zeitliche Änderung desselben vielleicht als eine der sog. Multirotation ähnliche Erscheinung auffassen könnte.

Dem ist jedoch entgegen zu halten, daß die Ursache der Multirotation z. B. der Zuckerlösungen in einer vorschreitenden Umlagerung, Polymerisation oder Dissoziation der Moleküle zu suchen ist.

Das trifft nach dem oben Gesagten für den Leim durchaus nicht zu, was schon daraus hervorgeht, daß man die Drehungszunahme durch Erwärmen wieder rückgängig machen kann, während bei Zuckerlösungen Erwärmen eine Beschleunigung der Reaktion im Sinne der Multirotation bewirkt.

Curriculum vitae.

Ich, Hans Albert Trunkel, wurde am 9. Januar 1881 als Sohn des Kaufmanns Franz Trunkel und seiner Gemahlin geb. Herfurth zu Leipzig geboren, bin ev.-luth. Konfession und besuchte 5 Jahre die 7. Bürgerschule und 9 Jahre das Realgymnasium meiner Heimatstadt. Ich widmete mich dem Apothekerberufe und bezog nach zweijähriger Lehrzeit und dreijähriger Konditionszeit Ostern 1906 die Universität Leipzig.

Im November 1907 bestand ich die pharmazeutische Staatsprüfung, im Februar 1908 beide chemischen Verbandsexamina. Seit Beginn des Sommersemesters 1908 bin ich im Pharmakologischen Institut mit vorliegender Arbeit beschäftigt gewesen, seit dem 1. Oktober 1908 bekleide ich in diesem Institut die Stelle des 2. Assistenten, welche ich jetzt noch innehabe.